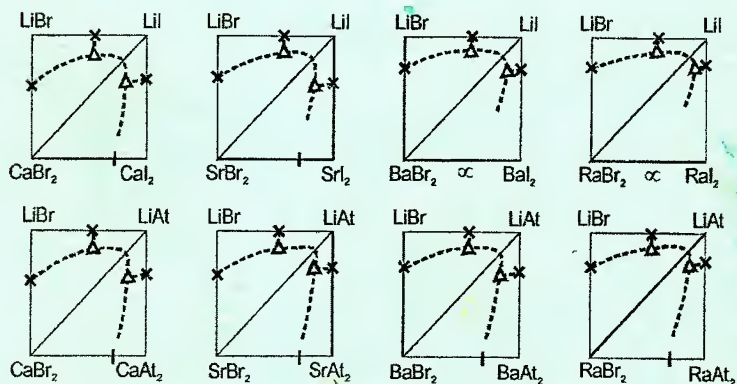


И.К. ГАРКУШИН, И.М. КОНДРАТЮК,
Е.М. ДВОРЯНОВА, Е.Г. ДАНИЛУШКИНА

**АНАЛИЗ, ПРОГНОЗИРОВАНИЕ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РЯДОВ СИСТЕМ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ
ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ**



Екатеринбург 2006

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА
ГОУВПО «САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И.К. ГАРКУШИН, И.М. КОНДРАТЮК,
Е.М. ДВОРЯНОВА, Е.Г. ДАНИЛУШКИНА

АНАЛИЗ, ПРОГНОЗИРОВАНИЕ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РЯДОВ СИСТЕМ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ
ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ

Екатеринбург 2006

И.К. Гаркушин, И.М. Кондратюк, Е.М. Дворянова, Е.Г. Данилушкина.
Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 148 с.

Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов широко применяются в различных отраслях промышленности. Разработка новых технологий на их основе невозможна без представления о характере фазовых диаграмм. Однако значительная часть диаграмм состояния систем галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов не изучена, поэтому прогнозирование и расчет диаграмм состояния является важным этапом их априорного анализа. В работе использован метод сравнительного анализа массива данных по диаграммам состояния систем из галогенидов щелочных металлов, позволяющий прогнозировать характер ликвидусов неизученных систем.

Рекомендуется для студентов, аспирантов, научных работников, изучающих фазовые равновесия в системах из неорганических веществ.

ISBN 5-7691-1775-3.

Ил. 186. Табл. 9. Библиогр. 85 назв.

Ответственный редактор чл.-корр. РАН В.Г. Бамбуров

Рецензент д-р. хим. наук Л.М. Васильченко

Рекомендовано к изданию Ученым советом Самарского государственного технического университета, Института химии твердого тела и НИСО УрО РАН

ISBN 5-7691-1775-3
86(06)

© Гаркушин И.К., Кондратюк И.М.,
Дворянова Е.М., Данилушкина Е.Г., 2006

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных объектов физико-химического анализа системы из галогенидов щелочных (ЩМ) и щелочноземельных (ЩЗМ) металлов отличаются широким спектром применения. Большое количество технологических процессов и изделий связано с использованием систем на основе галогенидов ЩМ и ЩЗМ: оптимизация процессов аккумуляции тепловой энергии [1]; создание перспективных флюсов для сварки и пайки металлов [2–4]; разработка сред для электролитического выделения металлов и расплавляемых электролитов химических источников тока (ХИТ) [5–8]; получение расплавов, растворителей для ядерной энергетики [9, 10]. Совершенствование технологий переработки и получения веществ невозможно без изучения диаграмм состояния МКС из галогенидов ЩМ и ЩЗМ, где солевые составы могут использоваться самостоятельно или в качестве растворителей технологически необходимых неорганических соединений. Отсюда вытекает необходимость проведения систематических исследовательских работ, как в фундаментальном направлении, так и в целях создания новых технологических процессов, основанных на применении ионных расплавов.

Диаграммы состояния многокомпонентных систем являются необходимым атрибутом современного материаловедения. Экспериментальное исследование диаграмм представляет весьма сложную задачу. В настоящее время значительные успехи достигнуты при использовании термодинамических расчетов диаграмм состояния, в том числе и поверхностей ликвидуса. Информация о поверхности ликвидуса важна для характеристики диаграмм конденсированных многокомпонентных систем.

Одним из перспективных направлений анализа сложного объекта, такого как системы, из галогенидов ЩМ и ЩЗМ, является применение различных методов прогнозирования. Сочетание мето-

дов статистического анализа диаграмм плавкости, т.е. рассмотрение изменения морфологии ликвидуса в зависимости от величины ионных радиусов, являющихся фундаментальной характеристикой вещества, и анализ ликвидусов рядов систем, построенных в связи с Периодическим законом, позволяет получить общую картину поведения систем из галогенидов ИЦМ и ЦЗМ. Этому и посвящена настоящая работа.

Глава 1. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

1.1. МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Многие исследователи уделяют в строении диаграмм состояния большое внимание поиску и разработке качественных и количественных закономерностей. Критериями, позволяющими предугадать характер диаграмм плавкости двух- и многокомпонентных систем, выступают различия ионных радиусов [12, 13], величин межатомных расстояний [14, 15], относительного отклонения постоянной кристаллической решетки [16], а также относительного отклонения энергии кристаллической решетки [13–16].

Основной метод таких работ – анализ известных диаграмм состояния, так как в них заложены и отображены многие закономерности и взаимосвязи. Мысль о внимательном отношении к обобщению экспериментально построенных диаграмм состояния, к установлению между ними внутренних взаимосвязей содержится в высказываниях многих исследователей [17–21]. Но, пожалуй, наиболее четко это положение сформулировал В. Юм-Розери [22]: «На основании общих принципов оказывается невозможным рассчитать диаграмму равновесия бинарной системы. В то же время систематическое изучение бинарных диаграмм равновесия приводит к от-

крытию определенных закономерностей, ... и можно надеяться, что на этом пути лежит ключ к созданию настоящей теории».

Для получения новых данных о свойствах веществ и закономерностях физико-химических процессов можно воспользоваться различными путями [11]: постановкой опыта, теоретическим расчетом, разработкой и применением приближенных эмпирических соотношений. Как отмечает М. Х. Карапетьянц [11], приближенные соотношения имеют не только практическое значение. Их применение дает возможность выявить новые теоретические закономерности. Анализ последних и их обобщение способствуют развитию теории, позволяют глубже понять строение веществ и сущность химических превращений.

Приближенные методы расчета и эмпирические формулы особенно плодотворны, когда они обладают следующими качествами:

1. Общностью – формулы или критерии относятся к достаточно широкому классу явлений или веществ.

2. Надежностью – критерии дают хорошо воспроизводимые результаты достаточно высокой точности.

3. Простотой – критерии, при сохранении достаточно высокой точности результатов расчетов, имеют сравнительно простую форму и не требуют затраты большого времени для расчетов или специальных навыков для вычисления. Как отмечает Воздвиженский В.М. [30]: «Последнее обстоятельство имеет важное значение для практики, так как известно немало случаев, когда чрезвычайно сложная, громоздкая форма уравнений фактически сводила к нулю их ценность и применимость».

Среди методов прогноза, использующихся для определения типа диаграмм состояния, можно выделить два направления [23]. Первое направление – расчетно-теоретическое. Для практических расчетов используются почти исключительно термодинамические модели межатомного взаимодействия, поэтому расчетно-теоретическое направление иногда отождествляется с термодинамическим методом расчета диаграмм состояния. Прогресс в этой

области может быть осуществим, например, путем разработки метода прямого расчета термодинамических потенциалов различных фаз и соединений исходя из электронной структуры компонентов. Второе направление — аналитическое решение задачи прогноза, основанное на анализе закономерностей строения известных диаграмм состояния и вообще закономерностей взаимодействия компонентов. Особенность термодинамического метода в том, что он использовался на практике не для «массового» прогноза типа взаимодействия компонентов в неизученных системах, а для получения из диаграммы состояния сведений о физико-химических свойствах системы, о параметрах энергии межатомной связи, о физической сущности и энергетических стимулах фазовых превращений.

Приближенную оценку характера взаимодействия компонентов можно производить методом последовательного сравнения (или аналогии) [23]. Такое название метода уместно потому, что при его использовании исходят из двух основных предпосылок: а) элементы, близко расположенные в периодической системе и имеющие аналогичное строение и свойства, образуют системы с аналогичными диаграммами состояния; б) при рассмотрении последовательного ряда элементов в Периодической системе (по вертикали или горизонтали) наблюдается постепенное закономерное изменение вида диаграмм состояния систем, образуемых этими элементами с каким-либо другим. Опираясь на найденные закономерности, возможно установить общий вид «пропущенных» членов ряда и указать тип диаграммы или вид отдельных фрагментов неизученных диаграмм состояния. Количественные расчеты при использовании этого метода не производятся, а оценки, как правило, носят чисто качественный характер.

Примеры построения систематизированных рядов конкретных диаграмм состояния в целях их прогноза можно найти в работах С. Д. Громакова [13]. Ряды диаграмм состояния строятся С. Д. Громаковым в зависимости от какого-либо конкретного параметра: ионного радиуса, температуры плавления компонентов и т. п. При

этом выявляются определенные закономерности. Например, чем выше температура плавления одного из компонентов, тем более круто спадают кривые ликвидуса и достигается относительно большее понижение температуры эвтектики [13].

Ряд общих закономерностей в строении диаграмм состояния был установлен В. Юм-Розери [24, 25]. Например, в серии сплавов меди с цинком, галлием, германием и мышьяком закономерно изменяется растворимость в твердом состоянии: растворение металлов с высокой валентностью в металлах с низкой валентностью происходит в больших пределах, чем при обратном сочетании валентностей.

Дальнейшее развитие рассматриваемого метода привело к использованию матрицы Периодической системы Д. И. Менделеева для вписывания диаграмм состояния с каким-либо интересующим нас базовым компонентом. Анализируя изменение вида диаграмм состояния или отдельных ее фрагментов в зависимости от положения в Периодической системе и металлохимических характеристик компонентов, И. И. Корнилов [26, 27] установил ряд закономерностей образования твердых растворов и соединений, а также высказал предположение о виде некоторых неизученных систем.

Статистический метод прогноза основан на анализе известного фактического материала (диаграмм состояния) и выявлении взаимосвязи между физико-химическими и структурными параметрами компонентов и характером их взаимодействия [23]. При этом используются либо статистические графики, на которых выявляются области существования систем определенного типа, либо комбинации физико-химических характеристик компонентов и их пороговые значения, т. е. статистические критерии. Прогноз по критериям получил большое распространение благодаря ряду несомненных достоинств: наглядности; исключительной простоте и доступности вычислений, ясности физического смысла характеристик и операций над ними. При решении металловедческих задач одним из первых применялся критерий В. Юм-Розери [12] для оценки взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. Позднее для этих целей стали использовать статистические графики (графики

или эллипсы растворимости) Даркена–Гурри [28]. Оценку возможности образования расслоения компонентов в жидком состоянии обычно производят по критериям Гильдебранда и Мота [29].

Цикл работ, выполненных В.М. Воздвиженским, позволил сформулировать основные принципы статистического метода прогноза и на их основе разработать систему статистических графиков и критериев для прогноза типа взаимодействия компонентов в жидком и твердо–жидком состояниях [30].

Статистический метод прогноза состоит из нескольких последовательных этапов, включающих классификацию объектов – диаграмм состояния, отбор существенных признаков, построение функциональных зависимостей, статистических графиков, координатами которых служат определяющие факторы и нахождение уравнений границ областей существования систем различного типа [30].

Полученные критерии применяются для прогноза неизученных диаграмм состояния, корректировки экспериментальных результатов или нахождения определенных закономерностей строения диаграмм состояния (положения характерных точек, линий, областей существования фаз и др.) Статистический метод позволяет осуществить прогноз с достаточно высокой достоверностью с использованием лишь небольшого числа определяющих факторов.

1.2. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТИПА ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ, ОСНОВАННОЕ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ИОННЫХ РАДИУСОВ КАТИОНОВ (АНИОНОВ)

1.2.1. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ В ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ОБЩИМ АНИОНОМ

В рамках классификации методов прогноза, предложенных В.М. Воздвиженским [23], проведен полный статистический анализ систем из галогенидов щелочных металлов и найдено, что для систем $M_1, M_2 \parallel \Gamma$ и $M \parallel \Gamma_1, \Gamma_2$ переход от систем с непрерывными ря-

дами твердых растворов (НРТР) к системам эвтектического типа зависит не только от разницы радиусов анионов (катионов), но и от абсолютной величины иона с противоположным знаком. В результате рассмотрения морфологии систем из галогенидов щелочных металлов в зависимости от относительного ионного радиуса и ионных радиусов элементов получен ряд зависимостей для двухкомпонентных, трехкомпонентных и трехкомпонентных взаимных систем, рассмотренных ниже.

Морфологию ликвидусов в двухкомпонентных системах из галогенидов ЦМ с общим анионом типа $M_1, M_2 \parallel \Gamma$ (M_1, M_2 – катионы, Γ – анионы) можно оценить относительным ионным радиусом λ элементов, образующих двухкомпонентную систему [31]:

$$\lambda = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \times 100\%, R_1 > R_2, \quad (1.1)$$

где R_1 и R_2 – ионные радиусы щелочных металлов (по Полингу).

Известно, что образование непрерывных рядов твердых растворов между компонентами в двухкомпонентных системах галогенидов щелочных металлов наблюдается при $\lambda < 15$. В табл. 1.1 приведены значения параметра λ для двухкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов с общим анионом, рассчитанные по формуле (1.1). Для расчетов взяты значения радиусов ионов по Полингу [32].

Аналогичные таблицы для двухкомпонентных систем использовались и ранее, т.к. они являются общей основой для статистического анализа типа диаграмм плавкости (диаграмм конденсированного состояния). Дальнейшие исследования по анализу диаграмм плавкости были направлены на нахождение более точных параметров для пар сравниваемых атомов или ионов. Такие параметры были найдены В.Е. Плющевым, Р.Г. Самусевой [16], В.С. Урусовым и др. [17]. Весьма подробно закономерности в образовании типа диаграмм состояния бинарных систем описаны С.Д. Громаковым [18]. Однако, количественный анализ зависимости типа диаграмм плавкости от величины ионного радиуса галогена для систем $M_1, M_2 \parallel \Gamma$ не проводился.

Как видно из формулы (1.1), значение ионного радиуса аниона, образующего галогенид, при вычислении параметра не учитывается, однако его величина имеет существенное значение при определении типа диаграммы плавкости системы.

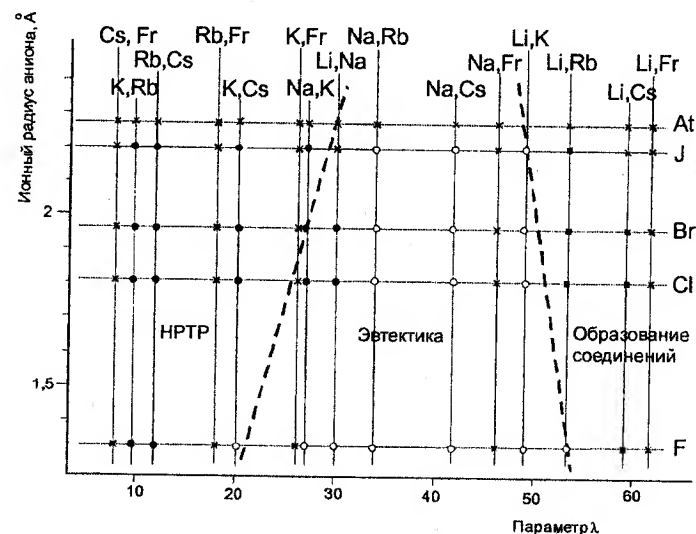
Таблица 1.1

Значения параметра λ и тип двухкомпонентных систем из галогенидов ЩМ с общим катионом

Катионы (щелочные металлы)	Параметр λ , %	Характер взаимодействия			
		Анион (галоген)			
		F	Cl	Br	I
Li – Na	29,9	e	m	m	m
Li – K	48,8	e	e	e	e
Li – Rb	53,7	e	e,p	e,p	e,p
Li – Cs	59,3	e,e	e,e	e,e	e,e
Na – K	27,0	e	m	m	m
Na – Rb	34,0	e	e	e	e/m
Na – Cs	41,9	e	e	e	e
K – Rb	9,5	m	m	m	m
K – Cs	20,4	e	m	m	m
Rb – Cs	12,0	m	m	m	m

Анализ данных табл. 1.1 показывает, что значения параметра λ при образовании НРТР для галогенидов щелочных металлов достаточно сильно зависят от вида галогена и увеличиваются от фтора к йоду. Переход от систем эвтектического типа к системам с образованием химических соединений наблюдается при значениях параметра $\lambda > 50$ (системы Li, Rb || F, Li, Cs || F), причем граница перехода в меньшей степени зависит от вида галогенида, в первом приближении ее можно считать постоянной при $\lambda \approx 50$. При больших значениях параметра λ тенденция к образованию соединения усиливается, т.е. наблюдается переход от образования инконгруэнтно плавящихся соединений к соединениям с конгруэнтным плавлением. При дальнейшем увеличении параметра λ возможно предположить образование не одного, а двух или более соединений.

Статистическая зависимость типа систем $M_1, M_2 || G$ из галогенидов ЩМ (характеризующегося параметром λ) от величины ионного радиуса галогена представлена на рис. 1.1. Здесь можно выделить три области – образование НРТР, образование эвтектик и образование соединений. Значение параметра λ , характеризующего переход от систем с образованием НРТР к эвтектическим системам, возрастает с увеличением ионного радиуса аниона и для фторидов составляет $\lambda \approx 20,4$, для хлоридов $\lambda \approx 27,0$, для бромидов $\lambda \approx 29,9$, для йодидов $\lambda \approx 34,0$. Выше отмечено, что значение параметра λ , характеризующее переход от систем эвтектического типа к системам с образованием соединений, в меньшей степени зависит от радиуса аниона. Используя полученный график, можно предсказать тип фазовых диаграмм двухкомпонентных систем, образованных галогенидами щелочных металлов, включая франций.



Р и с. 1.1. Зависимость типа диаграмм плавкости бинарных систем из галогенидов щелочных металлов от ионного радиуса галогена:
 • – системы с образованием НРТР; o – системы с образованием эвтектики;
 ■ – системы с образованием соединений; x – неисследованные системы

Примером использования статистического графика для определения достоверности приводимых в справочной литературе исследований может служить система LiBr – NaBr, по которой имеются противоречивые данные. В одних исследованиях указывают на образование твердых растворов, в других – на образование соединений (e , p_1 , p_2). Параметр λ системы LiBr – NaBr равен 29,9, что позволяет предположить образование твердых растворов. Проверочный эксперимент подтвердил, что в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов.

Параметр λ системы NaBr – RbBr равен 34,0 и лежит в пограничной области между эвтектикой и твердыми растворами, поэтому трудно судить о типе диаграммы плавкости без эксперимента, который показал, что в системе образуется эвтектика [33–35]. В используемой авторами справочной литературе отсутствуют данные о системах LiI – NaI, LiI – CsI, однако по величине параметра λ системе LiI – NaI можно отнести к системам с образованием твердых растворов, а в системе LiI – CsI ожидается образование хотя бы одного соединения ($\lambda \cong 59,3$). Таким образом, системы, лежащие рядом с границей раздела типов диаграмм плавкости, могут иметь значительные области ограниченных твердых растворов. Именно по таким системам в литературе часто встречаются противоречивые экспериментальные данные.

Полученный параметр λ может быть применен для прогноза типа трехкомпонентных галогенидных систем из щелочных металлов с общим анионом или катионом. Предложено рассчитывать λ для трехкомпонентных систем по формуле, учитывающей мольный вклад каждого из компонентов в образовании неинвариантных точек двойных систем (эвтектических и минимумов НРТП) [31]. Формула (1.1) принимает следующий вид:

$$\lambda = \frac{1}{3}[(a_{ab} + c_{bc}) \cdot \lambda_{ac} + (b_{ba} + c_{ac}) \cdot \lambda_{bc} + (a_{ac} + b_{bc}) \cdot \lambda_{ab}] \quad (1.2)$$

где a_1 , a_2 , b_1 , b_2 , c_1 , c_2 – мольные вклады компонентов a , b , c соответственно в двухкомпонентных ограничивающих системах; λ_{ab} , λ_{bc} , λ_{ac} – параметры двухкомпонентных систем.

Из выражения (1.2) видно, что λ – численное значение, отвечающее средневзвешенному составу треугольника, полученного соединением двойных эвтектик прямыми линиями. Значение полученного параметра λ и тип фазовых диаграмм по данным литературы соответствующих систем приведены в табл. 1.2.

При нанесении параметра λ для тройных систем на диаграмму зависимости λ от радиуса аниона (для двойных систем) можно выделить тройные системы, в которых происходит образование значительных концентрационных областей существования полной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. Значение параметра λ для таких систем лежит в области 1 (рис. 1.2). Из фторидных систем к таким системам относятся KF – RbF – CsF. Из хлоридных – KCl – RbCl – CsCl, из бромидных – KBr – RbBr – CsBr, NaBr – KBr – RbBr, NaBr – RbBr – CsBr, NaBr – KBr – CsBr, из иодидных – KI – RbI – CsI, NaI – KI – RbI, NaI – RbI – CsI, NaI – KI – CsI.

Во второй области (см. рис. 1.2) расположены системы, в которых моновариантные равновесия существуют во всей концентрационной области, т.е. возможно образование НРТП «поясного» типа или эвтектики. Из фторидных систем к таким системам относятся LiF – NaF – KF, LiF – NaF – RbF, LiF – NaF – CsF, LiF – KF – CsF, LiF – KF – RbF, LiF – RbF – CsF, NaF – KF – RbF, NaF – KF – CsF, NaF – RbF – CsF. Из хлоридных – LiCl – NaCl – KCl, LiCl – NaCl – RbCl, LiCl – NaCl – CsCl, LiCl – KCl – CsCl, LiCl – KCl – RbCl, LiCl – RbCl – CsCl, NaCl – KCl – RbCl, NaCl – KCl – CsCl, NaCl – RbCl – CsCl, из бромидных – LiBr – NaBr – KBr, LiBr – NaBr – RbBr, LiBr – NaBr – CsBr, LiBr – KBr – CsBr, LiBr – KBr – RbBr, LiBr – RbBr – CsBr, из иодидных – LiI – NaI – KI, LiI – NaI – RbI, LiI – NaI – CsI, LiI – KI – CsI, LiI – KI – RbI, LiI – RbI – CsI.

Таблица 1.2

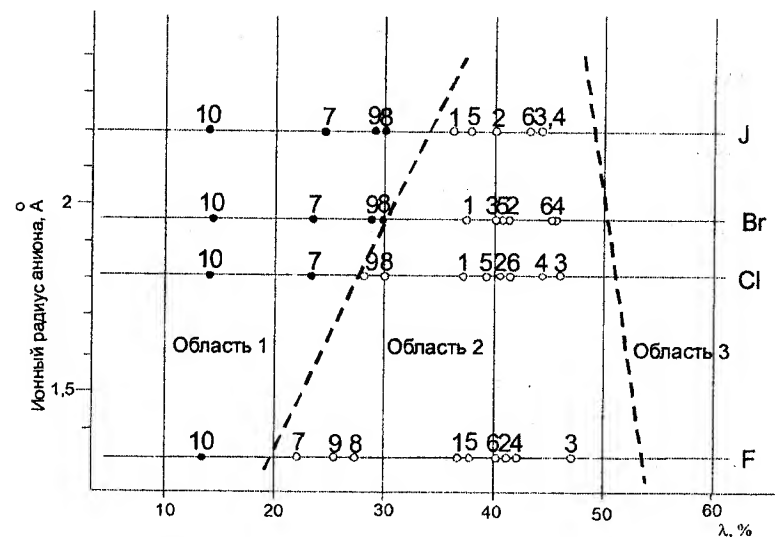
Значения параметра λ и тип трехкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов с общим анионом

№ п/п	Система	Галоген							
		F		Cl		Br		I	
		λ	Тип взаимодействия	λ	Тип взаимодействия	λ	Тип взаимодействия	λ	Тип взаимодействия
1	Li – Na – K	37,0	E	36,2	E, P ₁ , P ₂	36,4	НРТР	36,3	–
2	Li – Na – Rb	40,2	E	40,0	–	39,3	E, НРТР	40,1	–
3	Li – Na – Cs	45,7	E, D	44,9	E, P ₁ , P ₂ , P ₃ , P ₄	44,9	НРТР	44,4	–
4	Li – K – Cs	42,3	E, D, E	42,3	E, P ₁ , P ₂ , P ₃	44,3	E, e	44,4	–
5	Li – K – Rb	37,6	E, P	38,5	–	39,1	E	37,8	–
6	Li – Rb – Cs	43,2	НРТР, D, НРТР	43,0	E	43,6	E, P ₁ , P ₂ , P ₃	43,4	–
7	Na – K – Rb	22,9	НРТР	43,9	E	23,7	НРТР	24,1	т.р.
8	Na – K – Cs	29,3	E	30,0	E	29,9	НРТР	30,1	E
9	Na – Rb – Cs	27,4	НРТР	28,8	M	29,1	НРТР	29,4	M
10	K – Rb – Cs	14,2	НРТР	14,0	–	14,3	НРТР	14,0	–

Из систем, расположенных в области 1, все системы кроме NaBr – KBr – CsBr, по данным литературы относятся к системам с образованием непрерывных рядов твердых растворов. Систему NaBr – KBr – CsBr авторы [36] относят к эвтектическому типу. Эта система была исследована визуально-политермическим методом анализа, который не может дать информации о превращениях в твердой фазе. Параметр λ данной системы лежит вблизи проведенной границы, что затрудняет сделать предположение о типе диаграммы плавкости. Нами проведено повторное исследование системы NaBr – KBr – CsBr методом ДТА [37]. В системе три моновариантных кривых: первая e 460 – E 452 – D [30% KBr, 42% NaBr, 38% CsBr], вторая и третья выходят из E 452 и затем исчезают, в

системе образуется значительная область с твердыми растворами. В солидусе фиксируются термоэффекты при постоянной температуре, характерные для эвтектической кристаллизации. В системе наиболее выражены тенденции перехода от систем с образованием твердых растворов к системам эвтектического типа.

Из указанных выше систем, относящихся к области 1, все исследованы ранее кроме KI – RbI – CsI. Параметр λ этой системы равен 14,0, поэтому, в системе следует ожидать образование непрерывного ряда твердых растворов.



Р и с. 1.2. Зависимость типа диаграмм плавкости трехкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов от ионного радиуса галогена:
 • — системы с образованием НРТР; о — системы с образованием эвтектики
 (порядковые номера систем см. в таблице 1.2.)

Предложенный метод прогнозирования типа морфологии ликвидуса в двух- и трехкомпонентных системах из галогенидов щелочных металлов может быть рекомендован к использованию для прогноза типа диаграмм плавкости в системах солей щелочных металлов, образованных другими однозарядными анионами.

1.2.2. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ В ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ОБЩИМ КАТИОНОМ

Морфологию ликвидусов в двухкомпонентных системах из галогенидов ЩМ с общим катионом типа $M \parallel \Gamma_1, \Gamma_2$ (M – катион, Γ_1, Γ_2 – анионы) по аналогии можно описать разностью ионных радиусов галогенов, образующих двухкомпонентную систему [38]:

$$\lambda = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \times 100\%, R_1 > R_2, \quad (1.3)$$

где R_1 и R_2 – ионные радиусы галогенов (по Полингу).

В табл. 1.3 приведены параметры двухкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов с общим катионом, рассчитанные по формуле (1.3). Анализируя эти данные, можно сделать вывод о том, что, как и у систем с общим анионом, при увеличении параметра λ у систем с общим катионом наблюдается переход от систем с НРТР к эвтектическим системам. Однако, тенденция изменения диаграмм плавкости от величины ионного радиуса щелочного металла (т.е. от Li к Cs) не выражена. Отмечено, что с увеличением ионного радиуса ЩМ растет область систем с твердыми растворами.

Статистическая зависимость типа систем $M \parallel \Gamma_1, \Gamma_2$ из галогенидов ЩМ (характеризующегося параметром λ) от величины ионного радиуса галогена представлена на рис. 1.3. Здесь можно выделить две области – область образования НРТР и область образования эвтектики.

При наложении двух графиков (двухкомпонентные системы с общим катионом – рис. 1.3 и с общим анионом – рис. 1.1) друг на друга (рис. 1.4) можно сделать вывод о наличии общих закономерностей для этих систем. Области образования НРТР и эвтектические области практически совпадают, однако большее влияние на тип взаимодействия оказывает радиус аниона (рис. 1.4).

Используя полученную на основе статистических данных зависимость, можно предсказывать тип диаграмм плавкости двухкомпонентных систем из галогенидов ЩМ. По некоторым системам в

используемой литературе [36, 39] имеются противоречивые данные. Например, системы $Li||Cl, Br, Na||Br, I, K||Cl, I, Rb||Cl, I$ одни исследователи относят к системам с образованием твердых растворов, другие – к системам эвтектического типа. Статистический график позволяет отнести системы $Li||Cl, Br, Na||Br, I$ к системам с твердыми растворами, а системы $K||Cl, I, Rb||Cl, I$ – к эвтектическим системам. По системам $Li||Br, I$ и $Rb||F, I$ экспериментальные данные отсутствуют. По данным графика (рис. 1.3), первая из них находится вблизи границы областей систем с твердыми растворами и эвтектики, во второй ожидается эвтектический тип взаимодействия.

Таблица 1.3

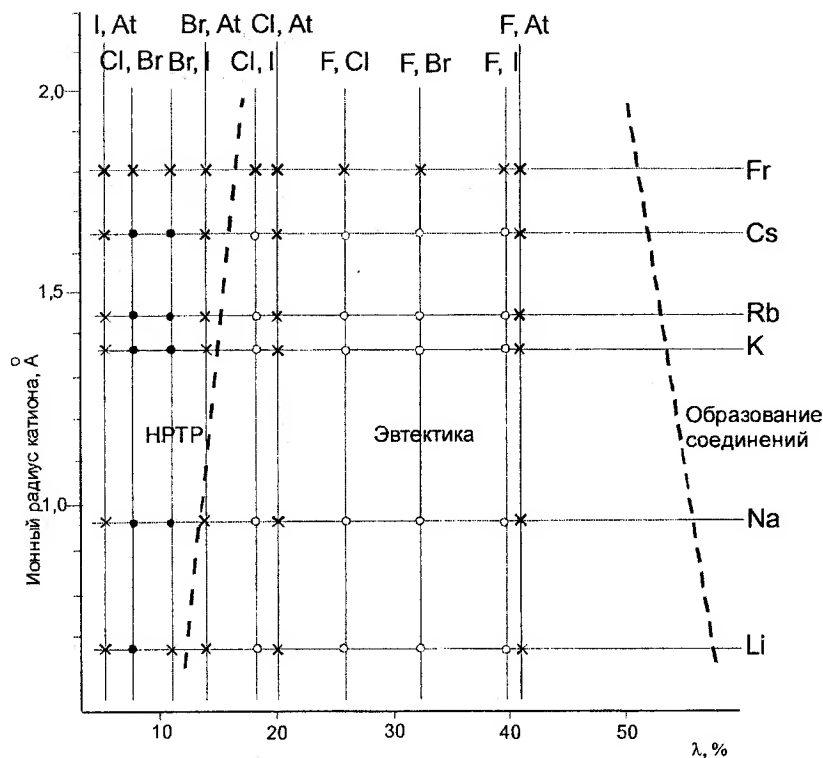
Значения параметра λ и тип двухкомпонентных систем из галогенидов ЩМ с общим катионом

Анионы	Параметр $\lambda, \%$	Характер взаимодействия					
		Катионы					
		Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Fr^+
$F^- - At^-$	41.41	e	e	e	e	e	e
$F^- - I^-$	39.55	e	e	e	e	e	e
$F^- - Br^-$	32.1	e	e	e	e	e	e
$F^- - Cl^-$	26.5	e	e	e	e	e	m
$Cl^- - At^-$	20.26	e	e	e, m	m	m	m
$Cl^- - J^-$	17.73	e	e	e, m	e, m	e	m
$Br^- - At^-$	13.66	e	e, m	m	m	m	m
$Br^- - J^-$	10.91	m	e, m	m	m	m	m
$Cl^- - Br^-$	7.65	m	m	m	m	m	m
$I^- - At^-$	3.08	m	m	m	m	m	m

* – тип системы определен методом прогнозирования;

** – системы, по которым имеются противоречивые данные.

Изучением системы $Rb||F, I$ подтверждены предположения о том, что эта система относится к эвтектическим [38, 40, 41]. Характеристики эвтектики: температура плавления $493^\circ C$; состав 35 % мол. RbF + 65 % мол. RbI .

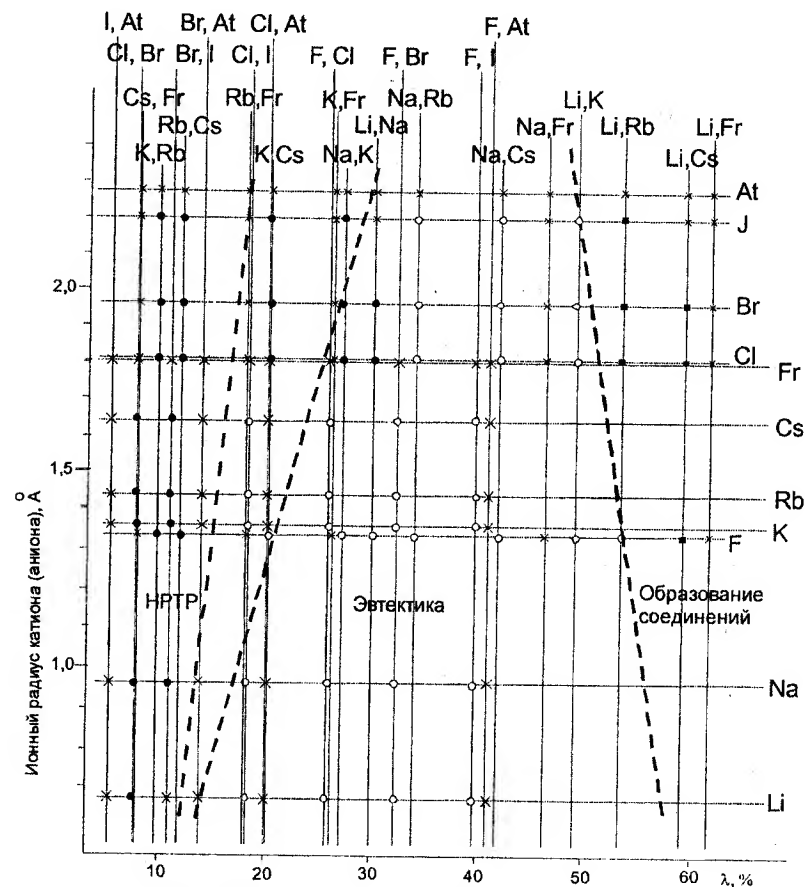


Р и с. 1.3. Зависимость типа диаграмм плавления бинарных систем из галогенидов щелочных металлов от ионного радиуса щелочного металла:

- – системы с образованием НРТР; о – системы с образованием эвтектики;
- × – неисследованные системы

В литературе отсутствует информация по системе $\text{Li}||\text{Br, I}$. Рассматривая ближайшие к ней системы $\text{Li}||\text{Cl, Br}$, $\text{Na}||\text{Br, I}$, можно предположить, к какому типу физико-химического взаимодействия она относится. В системе из хлорида и бромида лития образуются твердые растворы с минимумом при температуре 526°C состава 35 % LiCl ; в системе из бромида и йодида натрия также образуются твердые растворы с минимумом при температуре 645°C состава 26-29 % NaBr . Поэтому в системе $\text{Li}||\text{Br, I}$ будут образовываться НРТР.

С использованием методики определения типа диаграмм плавления двухкомпонентных систем с общими катионом и анионом проведено прогнозирование для всех двухкомпонентных систем с общим анионом (галогеном, в том числе астатом) и с общим катионом (ЩМ, в том числе францием) [42].



Р и с. 1.4. Зависимость типа диаграмм плавления бинарных систем из галогенидов щелочных металлов от ионного радиуса галогена и щелочного металла:

- – системы с образованием НРТР; о – системы с образованием эвтектики;
- – системы с образованием соединений; × – неисследованные системы

Из рис. 1.4 видно, что прогнозируемый тип диаграмм плавкости в системах из фторидов и астатидов щелочных металлов эвтектический, а в системах из хлоридов и астатидов щелочных металлов — от возможного для цезия и рубидия образования НРТР до эвтектического типа для лития, натрия и калия. Для определения характера фазовой диаграммы заданной системы, например Cs||Cl, Br, находят пересечение линии катиона с линией, соответствующей анионам системы. Положение найденной точки определяет тип диаграммы плавкости двухкомпонентной системы, в данном случае система с образованием НРТР. Из рис. 1.4 можно сделать вывод, что системы Li||Cl, At, Na||Cl, At, K||Cl, At, Rb||Cl, At и Cs||Cl, At эвтектические.

Таблица 1.4

Значения параметра λ и тип трехкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов с общим катионом

Катионы		Анионы			
		F-Cl-Br	F-Cl-J	F-Br-J	Cl-Br-J
Li+	№	1	2	3	4
	λ	19	26	23	12
	Тип взаимодействия	НРТР	Е		
Na+	№	5	6	7	8
	λ	19	26	23	13
	Тип взаимодействия	НРТР	Е	НРТР	НРТР
K+	№	9	10	11	12
	λ	21	27	25	11
	Тип взаимодействия	НРТР	Е	НРТР	НРТР
Rb+	№	13	14	15	16
	λ	22	25	26	12
	Тип взаимодействия		Е	Е	НРТР
Cs+	№	17	18	19	20
	λ	22	27	27	12
	Тип взаимодействия	НРТР	Е	НРТР	НРТР

Параметр λ , характеризующий тип фазовых диаграмм трехкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов с общим катионом, рассчитывается по следующей формуле [38]:

$$\lambda = \frac{1}{3}[(a_{ab} + c_{bc}) \cdot \lambda_{ac} + (b_{ba} + c_{ac}) \cdot \lambda_{bc} + (a_{ac} + b_{bc}) \cdot \lambda_{ab}], \quad (1.4)$$

где a, b, c — мольные вклады компонентов А, В, С в двухкомпонентных ограничивающих системах соответственно; $\lambda_{ab}, \lambda_{bc}, \lambda_{ac}$ — параметры двухкомпонентных систем.

В ряде случаев для определения соотношения компонентов в неисследованных системах, например в двухкомпонентной системе Li||Br, I использовано изменение температуры и состава точки минимума в рядах систем, который по прогнозу составляет 25–35 %, мол. LiBr. Таким образом, взяв среднее значение процентного содержания (например, 30 % мол. LiBr), можно рассчитать значение параметра λ для трехкомпонентной системы Li||F, Br, I.

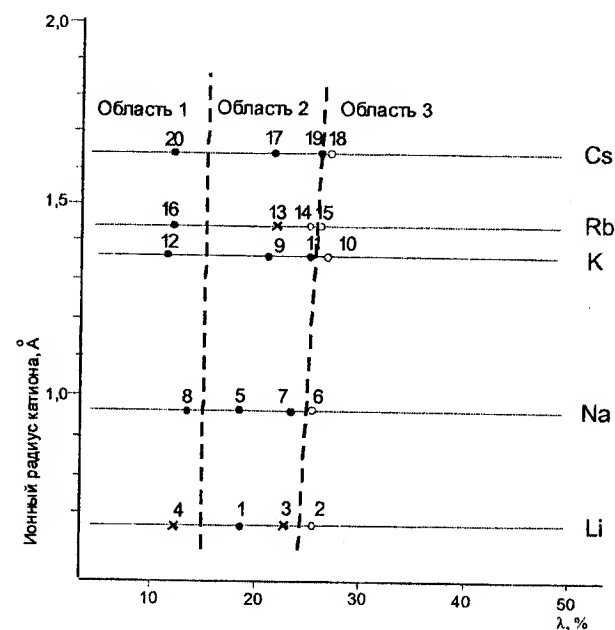


Рис. 1.5. Зависимость типа диаграмм плавкости трехкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов от ионного радиуса катиона:
• — системы с образованием НРТР; о — системы с образованием эвтектики;
х — неисследованные системы (порядковые номера систем см. в таблице 1.4)

Данные по расчету параметра, а также по изученным экспериментально системам внесены в табл. 1.4. Как видно, из двадцати систем три не исследованы [36, 43], что делает на настоящий момент применение прогноза актуальным.

На рис. 1.5 представлена зависимость типа диаграмм плавкости трехкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов от ионного радиуса катиона. На графике выделено три области: в области 1 находятся системы, в которых присутствуют тройные твердые растворы; в области 2 – системы, в которых образуются твердые растворы «поясного» типа; в области 3 – образуется эвтектика (в том числе при распаде твердых растворов).

Статистический график (рис. 1.5) позволяет сделать прогноз типа фазовых диаграмм неисследованных трехкомпонентных систем. Так, в системе $\text{Li}||\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ожидаются тройные твердые растворы; в системах $\text{Li}||\text{F}, \text{Br}, \text{I}, \text{Rb}||\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ожидается образование твердых растворов «поясного» типа.

1.2.3. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ

Распространение полученных закономерностей на трехкомпонентные взаимные системы возможно, если использовать зависимость типа систем от двух λ – для катионов и анионов [46]. На рис. 1.6 изображена зависимость морфологии ликвидуса трехкомпонентных взаимных систем от значений параметра λ . Одна ось графика соответствует значениям λ для катионов, другая – λ для анионов. Пересечение линий значений параметров для катионов и анионов определяет катион-анионный состав квазибинарной системы, а также дает возможность нанести для изученных систем тип системы и провести границу, соответствующую переходу от систем с твердыми растворами к системам с образованием эвтектики. Следует отметить, что граница проведена достаточно условно, т.е. следует говорить об области некоторых значений параметра λ , в которой осуществляется переход от обратимо взаимных к сингулярным системам по Бергману [44]. Однако предлагаемый подход использует понятие о морфологии ликвидуса и в большей степени согласуется с классификацией, предложенной Диогеновым [45], использующей геометрическую картину ликвидуса трехкомпонентных

взаимных систем. Системы, лежащие в области обратимо взаимных систем, относятся, по его классификации, к первому типу, характеризующихся образованием только твердых растворов.

Для обратимо-взаимных систем граница значений параметра λ может быть описана уравнением вида *Тип диаграммы* = $f(\lambda_{\text{K}}, \lambda_{\text{A}})$.

Для графика, приведенного на рис. 1.6, предложена эмпирическая зависимость $\lambda_{\text{K}} = 8 + 5000/\lambda_{\text{A}}^2$.

В ряде систем с участием фторида лития имеется расслаивание. В системах $\text{Li}, \text{Cs}||\text{F}, \text{Cl}, \text{Li}, \text{Rb}||\text{F}, \text{Br}$ и $\text{Li}, \text{K}||\text{F}, \text{Br}$ это подтверждено экспериментально [39, 47–49]. Среди неизученных систем с фторидом лития – $\text{Li}, \text{Rb}||\text{F}, \text{I}$, $\text{Li}, \text{Cs}||\text{F}, \text{I}$ и $\text{Li}, \text{K}||\text{F}, \text{I}$ также предполагается наличие расслаивания.

Зависимость теплового эффекта реакции от разницы радиусов анионов для систем $\text{Na}, \text{Cs}||\text{F}_1, \text{F}_2$ и переход от обратимо-взаимных к необратимо-взаимным системам с увеличением разности радиусов анионов были выявлены ранее [50]. Эта зависимость хорошо согласуется с данными графика (рис.1.6).

Следует отметить, что ряд систем, например, $\text{K}, \text{Rb}||\text{F}, \text{Br}$ и $\text{K}, \text{Rb}||\text{F}, \text{I}$ не были изучены. Проведено экспериментальное исследование диагональных сечений этих систем методом ДТА. Диагональные сечения системы $\text{K}, \text{Rb}||\text{F}, \text{Br} - \text{KF}-\text{RbBr}$ и $\text{KBr}-\text{RbF}$ по характеру ликвидуса подобны эвтектическим системам, однако, в солидусе отсутствует постоянная температура кристаллизации, характерная для систем эвтектического типа. Такая картина характерна для систем с НРТР. Аналогичные результаты получены для диагональных сечений системы $\text{K}, \text{Rb}||\text{F}, \text{I}$. Системы отнесены к обратимо-взаимным, что позволило провести границу перехода от систем этого типа к необратимо-взаимным.

Характер поведения систем, находящихся вблизи границы, может быть переходным (полусингулярным [50]). В частности, в системе $\text{Na}, \text{Rb}||\text{Br}, \text{I}$, которая исследована авторами, в одном стабильном треугольнике $\text{NaBr}-\text{NaI}-\text{RbI}$ образуется эвтектика, а в другом $\text{NaBr}-\text{RbBr}-\text{RbI}$ – твердые растворы.

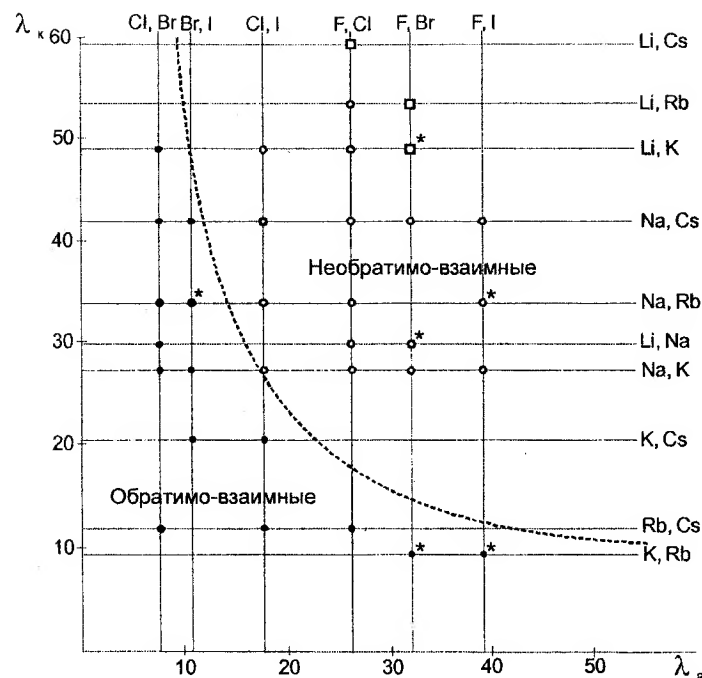
1.2.4. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ ОБМЕНА В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩМ И ЩЗМ

С использованием предложенной Бергманом [44] классификации трехкомпонентных взаимных систем проведено прогнозирование типов неисследованных систем. В табл. 1.5 представлены результаты расчета тепловых эффектов реакций обмена ($\Delta_r H$ МАт рассчитаны Г.И. Замалдиновой, А.И. Гаркушиным). В табл. 1.5 из всех возможных вариантов взаимодействия [44] из 150 систем к необратимо-взаимным относятся 45 систем, к сингулярным необратимо-взаимным – 38 систем, к обратимо-взаимным – 67 систем. Таким образом, половина систем из галогенидов ЩМ – без заметного сдвига равновесия в сторону указанных пар солей.

В табл. 1.6 практически все системы относятся к сингулярным необратимо-взаимным. В большинстве (162 системы из возможных 240) тепловой эффект реакции превышает 100 кДж/моль, т.е. наблюдается существенный сдвиг равновесия в сторону указанных пар солей ($\Delta_r H$ МАт₂ и РаГ₂ рассчитаны А.Н. Кузнецовой, С.Н. Парфеновой).

В табл. 1.7 приведены тепловые эффекты реакций обмена в трехкомпонентных взаимных системах из галогенидов щелочно-земельных металлов. Из 60 сочетаний ($M_1^{II}, M_2^{II} || G_1, G_2$, где M_1^{II}, M_2^{II} – щелочно-земельные металлы, G_1, G_2 – галогены) 20 систем необратимо-взаимных, 20 систем сингулярных необратимо-взаимных и 20 систем обратимо-взаимных.

Приведенные варианты трехкомпонентных взаимных систем (см. табл. 1.5–1.7) можно считать первым этапом разбиения систем на основе термодинамических функций (энтальпий образования исходных солей). Следующие этапы в разбиении трехкомпонентных взаимных систем – моделирование древ фаз и ликвидусов на основе элементов ограничения. Последний этап – подтверждение вариантов разбиения систем в фазовом аспекте. Последние два этапа будут рассмотрены далее.



Р и с. 1.6. Зависимость типа трехкомпонентных взаимных систем от значений параметра для катионов λ_k и анионов λ_a :

- – системы с образованием твердых растворов; о – системы с образованием эвтектики;
- – системы с расслаиванием; * – системы, исследованные с участием авторов

Кроме зависимости характера взаимодействия от разности радиусов анионов, на рис. 1.6 представлены горизонтальными линиями, также выявлена зависимость характера взаимодействия от разности радиусов катионов, представленных вертикальными линиями. Таким образом, граница перехода от области обратимо-взаимных систем к области необратимо-взаимных систем в одинаковой степени зависит и от разницы радиусов анионов, и от разницы радиусов катионов. Следовательно, рассчитав для какой-либо трехкомпонентной взаимной системы параметры λ для анионов и для катионов и разместив в соответствии с полученными значениями данную систему на рис. 1.6, можно с достаточной точностью предсказать, к какому типу она относится.

Таблица 1.5

Тепловые эффекты реакций обмена из галогенидов
щелочных металлов, стабильные диагонали, тип системы

а)

анион	катион								
	Li ⁺ , Na ⁺			Li ⁺ , K ⁺			Li ⁺ , Rb ⁺		
	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы
F ⁻ , Cl ⁻	44,88	LiF-NaCl	нвс	76,80	LiF-KCl	нвс	85,70	LiF-RbCl	нвс
F ⁻ , Br ⁻	49,06	LiF-NaBr	нвс	85,10	LiF-KBr	нвс	96,50	LiF-RbBr	нвс
F ⁻ , I ⁻	59,83	LiF-NaI	нвс	106,20	LiF-KI	нвс	120,70	LiF-RbI	нвс
F ⁻ , At ⁻	62,67	LiF-NaAt	нвс	109,80	LiF-KAt	нвс	121,70	LiF-RbAt	нвс
Cl ⁻ , Br ⁻	4,18	LiCl-NaBr	овс	8,30	LiCl-KBr	овс	10,80	LiCl-RbBr	овс
Cl ⁻ , I ⁻	14,95	LiCl-NaI	овс	29,40	LiCl-KI	нвс	35,00	LiCl-RbI	нвс
Cl ⁻ , At ⁻	17,79	LiCl-NaAt	овс	33,00	LiCl-KAt	нвс	36,00	LiCl-RbAt	нвс
Br ⁻ , I ⁻	10,77	LiBr-NaI	овс	21,10	LiBr-KI	нвс	24,20	LiBr-RbI	нвс
Br ⁻ , At ⁻	13,61	LiBr-NaAt	овс	24,70	LiBr-KAt	нвс	25,20	LiBr-RbAt	нвс
I ⁻ , At ⁻	2,84	LiI-NaAt	овс	3,60	LiI-KAt	нвс	1,00	LiI-RbAt	овс

б)

анион	катион								
	Li ⁺ , Cs ⁺			Li ⁺ , Fr ⁺			Na ⁺ , K ⁺		
	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы
F ⁻ , Cl ⁻	94,80	LiF-CsCl	нвс	109,00	LiF-FrCl	нвс	31,92	NaF-KCl	нвс
F ⁻ , Br ⁻	109,70	LiF-CsBr	нвс	121,76	LiF-FrBr	нвс	36,04	NaF-KBr	нвс
F ⁻ , I ⁻	137,60	LiF-CsI	нвс	159,27	LiF-FrI	нвс	46,37	NaF-KI	нвс
F ⁻ , At ⁻	142,90	LiF-CsAt	нвс	167,93	LiF-FrAt	нвс	47,13	NaF-KAt	нвс
Cl ⁻ , Br ⁻	14,90	LiCl-CsBr	овс	12,76	LiCl-FrBr	овс	4,12	NaCl-KBr	овс
Cl ⁻ , I ⁻	42,80	LiCl-CsI	нвс	50,27	LiCl-FrI	нвс	14,45	NaCl-KI	овс
Cl ⁻ , At ⁻	48,10	LiCl-CsAt	нвс	58,93	LiCl-FrAt	нвс	15,21	NaCl-KAt	овс
Br ⁻ , I ⁻	27,90	LiBr-CsI	нвс	37,51	LiBr-FrI	нвс	10,33	NaBr-KI	овс
Br ⁻ , At ⁻	33,20	LiBr-CsAt	нвс	46,17	LiBr-FrAt	нвс	11,09	NaBr-KAt	овс
I ⁻ , At ⁻	5,30	LiI-CsAt	овс	13,10	LiI-FrAt	овс	0,76	NaI-KAt	овс

в)

анион	катион								
	Na ⁺ , Rb ⁺			Na ⁺ , Cs ⁺			Na ⁺ , Fr ⁺		
	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы
F ⁻ , Cl ⁻	40,82	NaF-RbCl	нвс	49,92	NaF-CsCl	нвс	67,13	NaF-FrCl	нвс
F ⁻ , Br ⁻	47,44	NaF-RbBr	нвс	60,64	NaF-CsBr	нвс	72,70	NaF-FrBr	нвс
F ⁻ , I ⁻	60,87	NaF-RbI	нвс	77,77	NaF-CsI	нвс	99,44	NaF-FrI	нвс
F ⁻ , At ⁻	59,03	NaF-RbAt	нвс	80,23	NaF-CsAt	нвс	105,26	NaF-FrAt	нвс
Cl ⁻ , Br ⁻	6,62	NaCl-RbBr	овс	10,72	NaCl-CsBr	овс	8,58	NaCl-FrBr	овс
Cl ⁻ , I ⁻	20,05	NaCl-RbI	нвс	27,85	NaCl-CsI	нвс	8,58	NaCl-FrI	овс
Cl ⁻ , At ⁻	18,21	NaCl-RbAt	нвс	30,31	NaCl-CsAt	нвс	41,14	NaCl-FrAt	нвс
Br ⁻ , I ⁻	13,43	NaBr-RbI	овс	17,13	NaBr-CsI	нвс	26,74	NaBr-FrI	нвс
Br ⁻ , At ⁻	11,59	NaBr-RbAt	овс	19,59	NaBr-CsAt	нвс	32,56	NaBr-FrAt	нвс
I ⁻ , At ⁻	1,84	NaI-RbAt	овс	2,46	NaI-CsAt	овс	62,70	NaI-FrAt	нвс

г)

анион	катион								
	K ⁺ , Rb ⁺			K ⁺ , Cs ⁺			K ⁺ , Fr ⁺		
	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы
F ⁻ , Cl ⁻	8,90	KF-RbCl	овс	18,00	KF-CsCl	нвс	32,20	KF-FrCl	нвс
F ⁻ , Br ⁻	11,40	KF-RbBr	овс	24,60	KF-CsBr	нвс	36,66	KF-FrBr	нвс
F ⁻ , I ⁻	14,50	KF-RbI	овс	13,40	KF-CsI	овс	53,07	KF-FrI	нвс
F ⁻ , At ⁻	11,90	KF-RbAt	овс	33,10	KF-CsAt	нвс	58,13	KF-FrAt	нвс
Cl ⁻ , Br ⁻	2,50	KCl-RbBr	овс	6,60	KCl-CsBr	овс	4,46	KCl-FrBr	овс
Cl ⁻ , I ⁻	5,60	KCl-RbI	овс	13,40	KCl-CsI	овс	20,87	KCl-FrI	нвс
Cl ⁻ , At ⁻	3,00	KCl-RbAt	овс	15,10	KCl-CsAt	овс	25,93	KCl-FrAt	нвс
Br ⁻ , I ⁻	3,10	KBr-RbI	овс	6,80	KBr-CsI	овс	16,41	KBr-FrI	нвс
Br ⁻ , At ⁻	0,50	KBr-RbAt	овс	8,50	KBr-CsAt	овс	21,47	KBr-FrAt	нвс
I ⁻ , At ⁻	2,60	KI-RbAt	овс	1,70	KI-CsAt	овс	5,06	KI-FrAt	овс

д)

анион	катион								
	Rb ⁺ , Cs ⁺			Rb ⁺ , Fr ⁺			Cs ⁺ , Fr ⁺		
	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы
F ⁻ , Cl ⁻	9,10	RbF-CsCl	овс	23,30	RbF-FrCl	нвс	14,20	CsF-FrCl	овс
F ⁻ , Br ⁻	13,20	RbF-CsBr	овс	25,26	RbF-FrBr	нвс	12,06	CsF-FrBr	овс
F ⁻ , I ⁻	16,90	RbF-CsI	нвс	38,57	RbF-FrI	нвс	21,67	CsF-FrI	нвс
F ⁻ , At ⁻	21,20	RbF-CsAt	нвс	46,23	RbF-FrAt	нвс	25,03	CsF-FrAt	нвс
Cl ⁻ , Br ⁻	4,10	RbCl-CsBr	овс	1,96	RbCl-FrBr	овс	2,14	FrCl-CsBr	овс
Cl ⁻ , I ⁻	7,80	RbCl-CsI	овс	15,27	RbCl-FrI	овс	7,47	CsCl-FrI	овс
Cl ⁻ , At ⁻	12,10	RbCl-CsAt	овс	22,93	RbCl-FrAt	нвс	10,83	CsCl-FrAt	овс
Br ⁻ , I ⁻	3,70	RbBr-CsI	овс	13,31	RbBr-FrI	овс	9,61	CsBr-FrI	овс
Br ⁻ , At ⁻	8,00	RbBr-CsAt	овс	20,97	RbBr-FrAt	нвс	12,97	CsBr-FrAt	овс
I ⁻ , At ⁻	4,30	RbI-CsAt	овс	7,66	RbI-FrI	овс	3,36	CsI-FrAt	овс

Таблица 1.6

Тепловые эффекты реакций обмена из галогенидов щелочных
и щелочноземельных металлов, стабильные диагонали, тип системы

а)

анион	катион								
	Li ⁺ , Ca ²⁺			Li ⁺ , Sr ²⁺			Li ⁺ , Ba ²⁺		
	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы
F ⁻ , Cl ⁻	215,58	LiCl-CaF ₂	нвс	177,99	LiCl-SrF ₂	нвс	134,88	LiCl-BaF ₂	нвс
F ⁻ , Br ⁻	215,69	LiBr-CaF ₂	нвс	256,48	LiBr-SrF ₂	нвс	183,32	LiBr-BaF ₂	нвс
F ⁻ , I ⁻	338,12	LiI-CaF ₂	нвс	317,19	LiI-SrF ₂	нвс	203,64	LiI-BaF ₂	нвс
F ⁻ , At ⁻	425,15	LiAt-CaF ₂	нвс	386,06	LiAt-SrF ₂	нвс	308,76	LiAt-BaF ₂	нвс
Cl ⁻ , Br ⁻	72,59	LiBr-CaCl ₂	нвс	462,78	LiBr-SrCl ₂	нвс	48,44	LiBr-BaCl ₂	нвс
Cl ⁻ , I ⁻	122,54	LiI-CaCl ₂	нвс	139,20	LiI-SrCl ₂	нвс	103,75	LiI-BaCl ₂	нвс
Cl ⁻ , At ⁻	208,57	LiAt-CaCl ₂	нвс	208,07	LiAt-SrCl ₂	нвс	173,88	LiAt-BaCl ₂	нвс
Br ⁻ , I ⁻	49,95	LiI-CaBr ₂	нвс	60,71	LiI-SrBr ₂	нвс	55,31	LiI-BaBr ₂	нвс
Br ⁻ , At ⁻	135,98	LiAt-CaBr ₂	нвс	129,58	LiAt-SrBr ₂	нвс	125,44	LiAt-BaBr ₂	нвс
I ⁻ , At ⁻	86,03	LiAt-CaI ₂	нвс	68,87	LiAt-SrI ₂	нвс	70,13	LiAt-BaI ₂	нвс

б)

анион	катион								
	$\text{Li}^+, \text{Ra}^{2+}$			$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$			$120\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}$		
	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы
F ⁻ , Cl ⁻	105,15	LiCl-CaF ₂	снвс	260,46	NaCl-CaF ₂	снвс	222,87	NaCl-SrF ₂	снвс
F ⁻ , Br ⁻	154,58	LiBr-CaF ₂	снвс	337,23	NaBr-CaF ₂	снвс	305,54	NaBr-SrF ₂	снвс
F ⁻ , I ⁻	214,73	LiI-CaF ₂	снвс	397,95	NaI-CaF ₂	снвс	377,02	NaI-SrF ₂	снвс
F ⁻ , At ⁻	278,17	LiAt-CaF ₂	снвс	486,82	NaAt-CaF ₂	снвс	448,73	NaAt-SrF ₂	снвс
Cl ⁻ , Br ⁻	49,43	LiBr-CaCl ₂	снвс	76,77	NaBr-CaCl ₂	снвс	82,67	NaBr-SrCl ₂	снвс
Cl ⁻ , I ⁻	109,58	LiI-CaCl ₂	снвс	137,49	NaI-CaCl ₂	снвс	154,15	NaI-SrCl ₂	снвс
Cl ⁻ , At ⁻	173,02	LiAt-CaCl ₂	снвс	226,36	NaAt-CaCl ₂	снвс	225,86	NaAt-SrCl ₂	снвс
Br ⁻ , I ⁻	60,15	LiI-CaBr ₂	снвс	60,72	NaI-CaBr ₂	снвс	71,48	NaI-SrBr ₂	снвс
Br ⁻ , At ⁻	123,59	LiAt-CaBr ₂	снвс	149,59	NaAt-CaBr ₂	снвс	143,19	NaAt-SrBr ₂	снвс
I ⁻ , At ⁻	63,44	LiAt-CaI ₂	снвс	88,87	NaAt-CaI ₂	снвс	71,71	NaAt-SrI ₂	снвс

в)

анион	катион								
	$\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}$			$\text{Na}^+, \text{Ra}^{2+}$			$\text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$		
	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы
F ⁻ , Cl ⁻	179,76	NaCl-BaF ₂	снвс	150,03	NaCl-RaF ₂	снвс	292,38	NaCl-CaF ₂	снвс
F ⁻ , Br ⁻	232,38	NaBr-BaF ₂	снвс	203,64	NaBr-RaF ₂	снвс	373,27	NaBr-CaF ₂	снвс
F ⁻ , I ⁻	298,46	NaI-BaF ₂	снвс	274,56	NaI-RaF ₂	снвс	444,32	NaI-CaF ₂	снвс
F ⁻ , At ⁻	371,43	NaAt-BaF ₂	снвс	340,84	NaAt-RaF ₂	снвс	533,95	NaAt-CaF ₂	снвс
Cl ⁻ , Br ⁻	52,62	NaBr-BaCl ₂	снвс	53,61	NaBr-RaCl ₂	снвс	80,89	NaBr-CaCl ₂	снвс
Cl ⁻ , I ⁻	118,70	NaI-BaCl ₂	снвс	124,53	NaI-RaCl ₂	снвс	151,94	NaI-CaCl ₂	снвс
Cl ⁻ , At ⁻	191,67	NaAt-BaCl ₂	снвс	190,81	NaAt-RaCl ₂	снвс	241,57	NaAt-CaCl ₂	снвс
Br ⁻ , I ⁻	66,08	NaI-BaBr ₂	снвс	70,92	NaI-RaBr ₂	снвс	71,05	NaI-CaBr ₂	снвс
Br ⁻ , At ⁻	139,05	NaAt-BaBr ₂	снвс	137,20	NaAt-RaBr ₂	снвс	160,68	NaAt-CaBr ₂	снвс
I ⁻ , At ⁻	72,97	NaAt-BaI ₂	снвс	66,28	NaAt-RaI ₂	снвс	89,63	NaAt-CaI ₂	снвс

г)

анион	катион								
	$\text{K}^+, \text{Sr}^{2+}$			$\text{K}^+, \text{Ba}^{2+}$			$\text{K}^+, \text{Ra}^{2+}$		
	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы
F ⁻ , Cl ⁻	254,79	KCl-SrF ₂	снвс	211,68	KCl-BaF ₂	снвс	181,95	KCl-RaF ₂	снвс
F ⁻ , Br ⁻	341,58	KBr-SrF ₂	снвс	268,42	KBr-BaF ₂	снвс	239,68	KBr-RaF ₂	снвс
F ⁻ , I ⁻	423,39	KI-SrF ₂	снвс	344,83	KI-BaF ₂	снвс	320,93	KI-RaF ₂	снвс
F ⁻ , At ⁻	495,86	KAt-SrF ₂	снвс	418,56	KAt-BaF ₂	снвс	387,97	KAt-RaF ₂	снвс
Cl ⁻ , Br ⁻	86,79	KBr-SrCl ₂	снвс	56,74	KBr-BaCl ₂	снвс	57,73	KBr-RaCl ₂	снвс
Cl ⁻ , I ⁻	168,60	KI-SrCl ₂	снвс	133,15	KI-BaCl ₂	снвс	138,98	KI-RaCl ₂	снвс
Cl ⁻ , At ⁻	241,07	KAt-SrCl ₂	снвс	206,88	KAt-BaCl ₂	снвс	206,02	KAt-RaCl ₂	снвс
Br ⁻ , I ⁻	81,81	KI-SrBr ₂	снвс	76,41	KI-BaBr ₂	снвс	81,25	KI-RaBr ₂	снвс
Br ⁻ , At ⁻	154,28	KAt-SrBr ₂	снвс	150,14	KAt-BaBr ₂	снвс	148,29	KAt-RaBr ₂	снвс
I ⁻ , At ⁻	72,47	KAt-SrI ₂	снвс	73,73	KAt-BaI ₂	снвс	67,04	KAt-RaI ₂	снвс

д)

анион	катион								
	$\text{Rb}^+, \text{Ca}^{2+}$			$\text{Rb}^+, \text{Sr}^{2+}$			$\text{Rb}^+, \text{Ba}^{2+}$		
	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы
F ⁻ , Cl ⁻	301,28	RbCl-CaF ₂	снвс	263,69	RbCl-SrF ₂	снвс	220,58	RbCl-BaF ₂	снвс
F ⁻ , Br ⁻	384,67	RbBr-CaF ₂	снвс	352,98	RbBr-SrF ₂	снвс	279,82	RbBr-BaF ₂	снвс
F ⁻ , I ⁻	458,82	RbI-CaF ₂	снвс	437,89	RbI-SrF ₂	снвс	359,33	RbI-BaF ₂	снвс
F ⁻ , At ⁻	545,85	RbAt-CaF ₂	снвс	507,76	RbAt-SrF ₂	снвс	430,46	RbAt-BaF ₂	снвс
Cl ⁻ , Br ⁻	83,39	RbBr-CaCl ₂	снвс	89,29	RbBr-SrCl ₂	снвс	59,24	RbBr-BaCl ₂	снвс
Cl ⁻ , I ⁻	157,54	RbI-CaCl ₂	снвс	174,20	RbI-SrCl ₂	снвс	138,75	RbI-BaCl ₂	снвс
Cl ⁻ , At ⁻	244,57	RbAt-CaCl ₂	снвс	244,07	RbAt-SrCl ₂	снвс	209,88	RbAt-BaCl ₂	снвс
Br ⁻ , I ⁻	74,15	RbI-CaBr ₂	снвс	84,91	RbI-SrBr ₂	снвс	79,51	RbI-BaBr ₂	снвс
Br ⁻ , At ⁻	161,18	RbAt-CaBr ₂	снвс	154,78	RbAt-SrBr ₂	снвс	150,64	RbAt-BaBr ₂	снвс
I ⁻ , At ⁻	87,03	RbAt-CaI ₂	снвс	69,87	RbAt-SrI ₂	снвс	71,13	RbAt-BaI ₂	снвс

е)

анион	катион								
	$\text{Rb}^+, \text{Ra}^{2+}$			$\text{Cs}^+, \text{Ca}^{2+}$			$\text{Cs}^+, \text{Sr}^{2+}$		
	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы
F ⁻ , Cl ⁻	190,85	RbCl-RaF ₂	снвс	310,38	CsCl-CaF ₂	снвс	272,79	CsCl-SrF ₂	снвс
F ⁻ , Br ⁻	251,08	RbBr-RaF ₂	снвс	397,87	CsBr-CaF ₂	снвс	366,18	CsBr-SrF ₂	снвс
F ⁻ , I ⁻	335,43	RbI-RaF ₂	снвс	475,72	CsI-CaF ₂	снвс	454,79	CsI-SrF ₂	снвс
F ⁻ , At ⁻	339,87	RbAt-RaF ₂	снвс	567,05	CsAt-CaF ₂	снвс	528,96	CsAt-SrF ₂	снвс
Cl ⁻ , Br ⁻	60,23	RbBr-RaCl ₂	снвс	87,49	CsBr-CaCl ₂	снвс	93,39	CsBr-SrCl ₂	снвс
Cl ⁻ , I ⁻	144,58	RbI-RaCl ₂	снвс	165,34	CsI-CaCl ₂	снвс	182,00	CsI-SrCl ₂	снвс
Cl ⁻ , At ⁻	209,02	RbAt-RaCl ₂	снвс	256,67	CsAt-CaCl ₂	снвс	256,17	CsAt-SrCl ₂	снвс
Br ⁻ , I ⁻	84,35	RbI-RaBr ₂	снвс	77,85	CsI-CaBr ₂	снвс	88,61	CsI-SrBr ₂	снвс
Br ⁻ , At ⁻	148,79	RbAt-RaBr ₂	снвс	169,18	CsAt-CaBr ₂	снвс	162,78	CsAt-SrBr ₂	снвс
I ⁻ , At ⁻	64,44	RbAt-RaI ₂	снвс	91,33	CsAt-CaI ₂	снвс	74,17	CsAt-SrI ₂	снвс

ж)

анион	катион								
	$\text{Cs}^+, \text{Ba}^{2+}$			$\text{Cs}^+, \text{Ra}^{2+}$			$\text{Fr}^+, \text{Ca}^{2+}$		
	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы
F ⁻ , Cl ⁻	229,68	CsCl-BaF ₂	снвс	199,95	CsCl-RaF ₂	снвс	324,58	FrCl-CaF ₂	снвс
F ⁻ , Br ⁻	293,02	CsBr-BaF ₂	снвс	264,28	CsBr-RaF ₂	снвс	409,93	FrBr-CaF ₂	снвс
F ⁻ , I ⁻	376,23	CsI-BaF ₂	снвс	352,33	CsI-RaF ₂	снвс	497,39	FrI-CaF ₂	снвс
F ⁻ , At ⁻	451,66	CsAt-BaF ₂	снвс	421,07	CsAt-RaF ₂	снвс	592,08	FrAt-CaF ₂	снвс
Cl ⁻ , Br ⁻	63,34	CsBr-BaCl ₂	снвс	64,33	CsBr-RaCl ₂	снвс	85,35	FrBr-CaCl ₂	снвс
Cl ⁻ , I ⁻	146,55	CsI-BaCl ₂	снвс	152,38	CsI-RaCl ₂	снвс	172,81	FrI-CaCl ₂	снвс
Cl ⁻ , At ⁻	221,98	CsAt-BaCl ₂	снвс	221,12	CsAt-RaCl ₂	снвс	267,50	FrAt-CaCl ₂	снвс
Br ⁻ , I ⁻	83,21	CsI-BaBr ₂	снвс	88,05	CsI-RaBr ₂	снвс	87,46	FrI-CaBr ₂	снвс
Br ⁻ , At ⁻	158,64	CsAt-BaBr ₂	снвс	156,79	CsAt-RaBr ₂	снвс	182,15	FrAt-CaBr ₂	снвс
I ⁻ , At ⁻	75,43	CsAt-BaI ₂	снвс	68,74	CsAt-RaI ₂	снвс	94,69	FrAt-CaI ₂	снвс

анион	катион								
	Fr ⁺ , Sr ²⁺			Fr ⁺ , Ba ²⁺			Fr ⁺ , Ra ²⁺		
	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы
F ⁻ , Cl ⁻	286,99	FrCl-SrF ₂	снвс	243,88	FrCl-BaF ₂	снвс	214,15	FrCl-RaF ₂	снвс
F ⁻ , Br ⁻	378,24	FrBr-SrF ₂	снвс	305,08	FrBr-BaF ₂	снвс	276,34	FrBr-RaF ₂	снвс
F ⁻ , I ⁻	476,46	FrI-SrF ₂	снвс	397,90	FrI-BaF ₂	снвс	374,00	FrI-RaF ₂	снвс
F ⁻ , At ⁻	553,99	FrAt-SrF ₂	снвс	476,69	FrAt-BaF ₂	снвс	446,10	FrAt-RaF ₂	снвс
Cl ⁻ , Br ⁻	91,25	FrBr-SrCl ₂	снвс	61,20	FrBr-BaCl ₂	нвс	62,19	FrBr-RaCl ₂	нвс
Cl ⁻ , I ⁻	189,47	FrI-SrCl ₂	снвс	154,02	FrI-BaCl ₂	снвс	159,85	FrI-RaCl ₂	снвс
Cl ⁻ , At ⁻	267,00	FrAt-SrCl ₂	снвс	232,81	FrAt-BaCl ₂	снвс	231,95	FrAt-RaCl ₂	снвс
Br ⁻ , I ⁻	98,22	FrI-SrBr ₂	снвс	92,82	FrI-BaBr ₂	снвс	97,66	FrI-RaBr ₂	снвс
Br ⁻ , At ⁻	175,75	FrAt-SrBr ₂	снвс	171,61	FrAt-BaBr ₂	снвс	169,76	FrAt-RaBr ₂	снвс
I ⁻ , At ⁻	77,53	FrAt-SrI ₂	снвс	78,79	FrAt-BaI ₂	снвс	72,10	FrAt-RaI ₂	снвс

Таблица 1.7

Тепловые эффекты реакций обмена из галогенидов щелочноземельных металлов, стабильные диагонали, тип системы

анион	катион								
	Ca ²⁺ , Sr ²⁺			Ca ²⁺ , Ba ²⁺			Ca ²⁺ , Ra ²⁺		
	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы
F ⁻ , Cl ⁻	37,59	CaF ₂ -SrCl ₂	нвс	80,70	CaF ₂ -BaCl ₂	снвс	110,43	CaF ₂ -RaCl ₂	снвс
F ⁻ , Br ⁻	31,69	CaF ₂ -SrBr ₂	снвс	104,85	CaF ₂ -BaBr ₂	снвс	133,59	CaF ₂ -RaBr ₂	снвс
F ⁻ , I ⁻	20,93	CaF ₂ -SrI ₂	снвс	99,49	CaF ₂ -BaI ₂	снвс	123,39	CaF ₂ -RaI ₂	снвс
F ⁻ , At ⁻	38,09	CaF ₂ -SrAt ₂	снвс	115,39	CaF ₂ -BaAt ₂	снвс	145,98	CaF ₂ -RaAt ₂	снвс
Cl ⁻ , Br ⁻	5,90	CaBr ₂ -SrCl ₂	овс	24,15	CaCl ₂ -BaBr ₂	нвс	23,16	CaCl ₂ -RaBr ₂	нвс
Cl ⁻ , I ⁻	16,66	CaI ₂ -SrCl ₂	нвс	18,79	CaCl ₂ -BaI ₂	нвс	12,96	CaCl ₂ -RaI ₂	овс
Cl ⁻ , At ⁻	9,26	CaAt ₂ -SrCl ₂	овс	34,69	CaCl ₂ -BaAt ₂	снвс	35,55	CaCl ₂ -RaAt ₂	снвс
Br ⁻ , I ⁻	10,76	CaI ₂ -SrBr ₂	овс	5,36	CaI ₂ -BaBr ₂	овс	10,20	CaI ₂ -RaBr ₂	овс
Br ⁻ , At ⁻	6,40	CaBr ₂ -SrAt ₂	овс	10,54	CaBr ₂ -BaAt ₂	нвс	12,39	CaBr ₂ -RaAt ₂	нвс
I ⁻ , At ⁻	17,16	CaI ₂ -SrAt ₂	нвс	15,90	CaI ₂ -BaAt ₂	нвс	22,59	CaI ₂ -RaAt ₂	нвс

анион	катион								
	Sr ²⁺ , Ba ²⁺			Sr ²⁺ , Ra ²⁺			Ba ²⁺ , Ra ²⁺		
	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы	-ΔH, кДж/ моль	Стабильн. пара солей	Тип сис- темы
F ⁻ , Cl ⁻	43,11	SrF ₂ -BaCl ₂	нвс	72,84	SrF ₂ -RaCl ₂	снвс	29,73	BaF ₂ -RaCl ₂	нвс
F ⁻ , Br ⁻	73,16	SrF ₂ -BaBr ₂	снвс	101,90	SrF ₂ -RaBr ₂	снвс	28,74	BaF ₂ -RaBr ₂	нвс
F ⁻ , I ⁻	78,56	SrF ₂ -BaI ₂	снвс	102,46	SrF ₂ -RaI ₂	снвс	23,90	BaF ₂ -RaI ₂	нвс
F ⁻ , At ⁻	77,30	SrF ₂ -BaAt ₂	снвс	107,89	SrF ₂ -RaAt ₂	снвс	30,59	BaF ₂ -RaAt ₂	овс
Cl ⁻ , Br ⁻	30,05	SrCl ₂ -BaBr ₂	нвс	29,06	SrCl ₂ -RaBr ₂	нвс	0,99	BaBr ₂ -RaCl ₂	овс
Cl ⁻ , I ⁻	35,45	SrCl ₂ -BaI ₂	нвс	29,62	SrCl ₂ -RaI ₂	нвс	5,83	BaI ₂ -RaCl ₂	овс
Cl ⁻ , At ⁻	34,19	SrCl ₂ -BaAt ₂	нвс	35,05	SrCl ₂ -RaAt ₂	нвс	0,86	BaI ₂ -RaAt ₂	овс
Br ⁻ , I ⁻	5,40	SrBr ₂ -BaI ₂	овс	0,56	SrBr ₂ -RaI ₂	овс	4,84	BaBr ₂ -RaBr ₂	овс
Br ⁻ , At ⁻	4,14	SrBr ₂ -BaAt ₂	овс	5,99	SrBr ₂ -RaAt ₂	овс	1,85	BaBr ₂ -RaAt ₂	овс
I ⁻ , At ⁻	1,26	SrAt ₂ -BaI ₂	овс	5,43	SrI ₂ -RaAt ₂	овс	6,69	BaI ₂ -RaAt ₂	овс

1.3. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЛИКВИДУСОВ ИСХОДЯ ИЗ АНАЛИЗА РЯДОВ ОДНОТИПНЫХ СИСТЕМ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩМ И ЩЗМ

1.3.1. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩМ

Проведен прогноз неисследованных систем M₁, M₂||Г и M||Г₁, Г₂, основанный на сравнении морфологии ликвидусов в рядах однотипных систем.

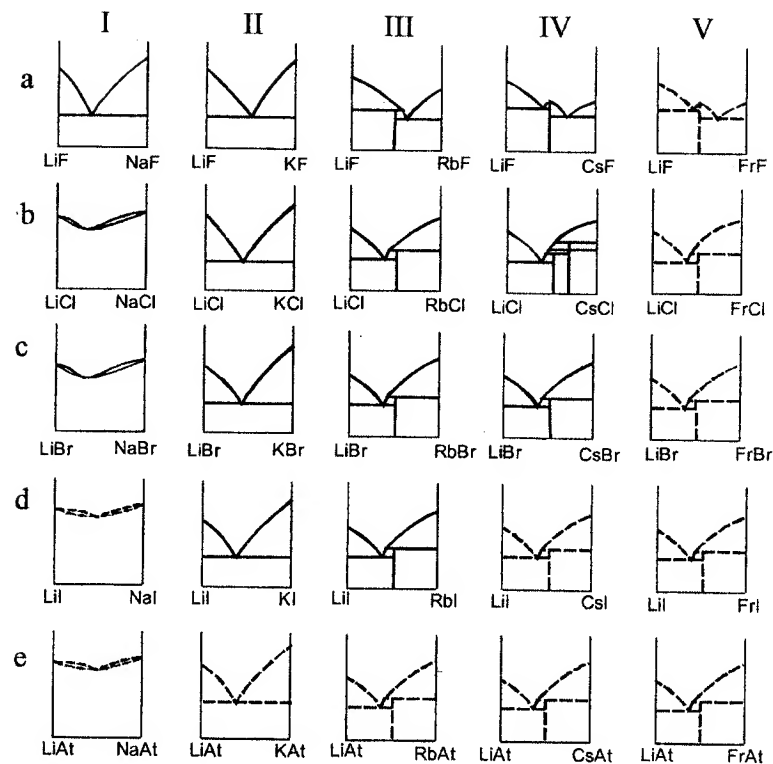
На рис. 1.7 представлены горизонтальные и вертикальные ряды двухкомпонентных систем с общим анионом Li, M||Г, где М – Na, K, Rb, Cs, Fr; Г – F, Cl, Br, I, At. Данные по исследованным системам взяты из [36, 39, 51, 52].

Анализ ряда систем Li, M||Г позволяет выявить общую тенденцию перехода систем с НРТР к эвтектическим системам и далее к системам с образованием соединений. Системы Li, M||Г с изменением одного металла от Na к Cs образуют горизонтальные ряды: Li, M||F; Li, M||Cl; Li, M||Br; Li, M||I; Li, M||At (рис. 1.7, а-е). В горизонтальных рядах систем происходит увеличение разницы ионных радиусов катионов и четко прослеживается тенденция к переходу от систем с НРТР через эвтектические к системам с образованием соединений. Таким образом, можно провести прогноз ликвидусов (Т-х)_р диаграмм неисследованных систем, содержащих галогениды франция. На рис. 1.7 спрогнозированные системы обозначены штриховыми линиями.

Системы Li, M||Г образуют вертикальные ряды: Li, Na||Г; Li, K||Г; Li, Rb||Г; Li, Cs||Г; Li, Fr||Г (рис. 1.7, I-V). Как видно, замена галогена в вертикальных рядах не оказывает такого сильного влияния на изменение характера (Т-х)_р-диаграмм, как замена щелочного металла в горизонтальных рядах. Качественный прогноз характера (Т-х)_р-диаграмм неисследованных систем в вертикальных рядах показывает, что системам каждого вертикального ряда соответствует сходный тип диаграмм состояния. Системы из галогенидов ли-

тия и калия все эвтектические (см. рис. 1.7, II); во всех системах из галогенидов лития и рубидия образуется соединение инконгруэнтного плавления (см. рис. 1.7, III). Но все же можно заметить тенденцию изменения характера (Т-х)_р-диаграмм, например, в системах ряда Li, Na||Г (см. рис. 1.7, I) система Li, Na||F эвтектическая, а остальные системы с НРТР, что вызвано уменьшением поляризующего действия аниона [53]. На основании выводов сделанных из анализа вертикальных рядов, проведен прогноз неисследованных систем, в частности систем, содержащих астаиды щелочных металлов (см. рис. 1.7, штриховые линии).

Единственная система Li, Cs||Cl не согласуется с предполагаемым поведением исходя из анализа рядов систем. Согласно [39] в системе образуется одно соединение, по [36, 39, 51] – два, другие исследователи вообще не обнаруживают соединений [39]. Нами было проведено исследование системы Li, Cs||Cl методом дифференциального термического анализа (ДТА). В результате экспериментального исследования построена диаграмма состояния системы Li, Cs||Cl, где ликвидус системы описывается наличием четырех перитектических точек и одной эвтектической. Она наиболее близка к данным [39], которые приняты в данной работе. Подтверждено образование соединения LiCsCl₂, и сделаны предположения об образовании соединения LiCs₃Cl₄ вместо указанного ранее соединения LiCs₂Cl₃, так как термоэффекты, соответствующие образованию этого соединения, а также термоэффекты, соответствующие образованию соединения LiCsCl₂, фиксируются вплоть до соотношения LiCl к CsCl 1:3, как на диаграмме, построенной по охлаждению, так и на диаграмме, построенной по нагреванию. Предполагается наличие полиморфного перехода α-LiCs₃Cl₄–β-LiCs₃Cl₄. Существование соединения Li₃CsCl₄ более сомнительно, так как температурный диапазон его существования в ликвидусе находится в пределах точности эксперимента, однако на кривых ДТА охлаждения фиксируются по два термоэффекта. На кривых ДТА нагревания эффекты не разделяются. Определены характеристики эвтектической: t_e 315°C, 59 % мол. LiCl, а также четырех перитектических точек.

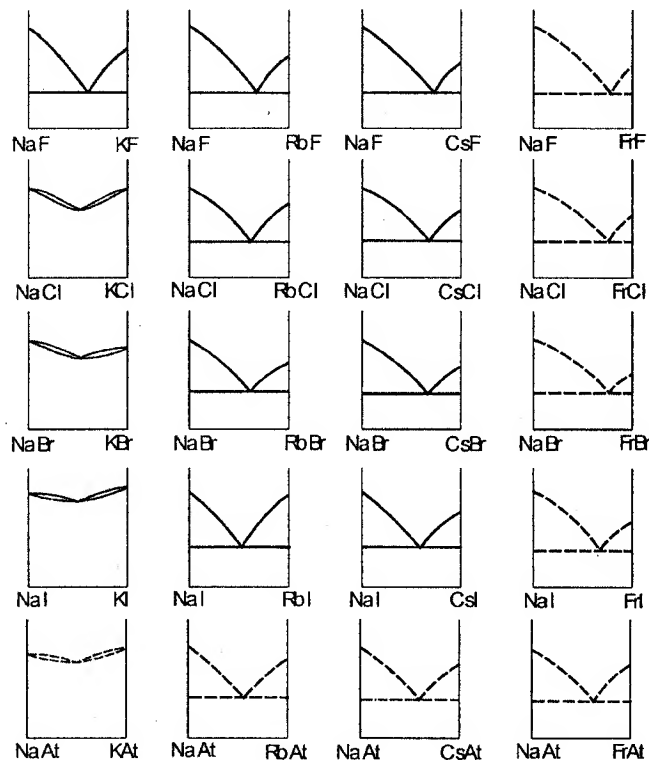


Р и с. 1.7. Вертикальные и горизонтальные ряды систем Li, M||Г, М – Na, K, Rb, Cs, Fr; Г – F, Cl, Br, I, At

Несмотря на более сложный характер диаграммы состояния системы Li, Cs||Cl, можно говорить о закономерном изменении характера (Т-х)_р-диаграмм систем Li, M||Г. Среди систем M₁, M₂||Г ряд с литием наиболее сложный. Системы, входящие в вертикальные и горизонтальные ряды Na, M||Г и K, M||Г, не имеют исключений. Таким образом, закономерное изменение в рядах систем позволяет прогнозировать характер (Т-х)_р-диаграмм неисследованных систем.

Аналогично проведен анализ изменения морфологии ликвидусов в рядах систем Na, M||Г; K, M||Г; Rb, M||Г; Cs, Fr||Г и получены

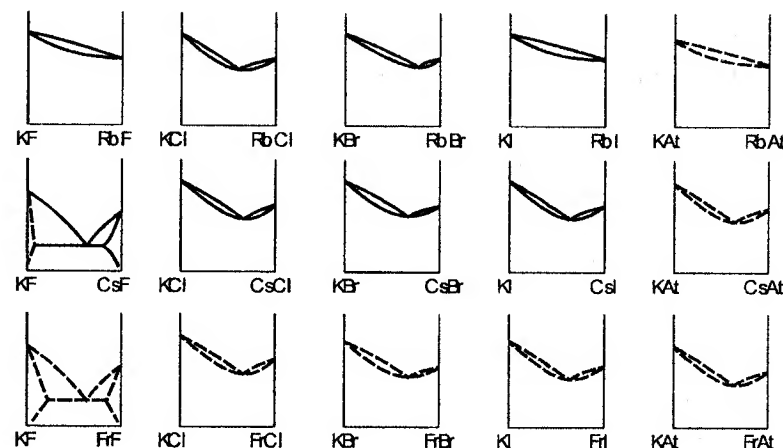
результаты прогноза в неисследованных системах Na, Fr||Γ, Na, M||At; K, Fr||Γ; K, M||At; Rb, Fr||Γ, Rb, M||At; Cs, Fr||Γ, Cs, Fr||At (рис. 1.8 – 1.11). Результаты прогноза хорошо согласуются с данными прогноза по статистическому графику на рис. 1.1.



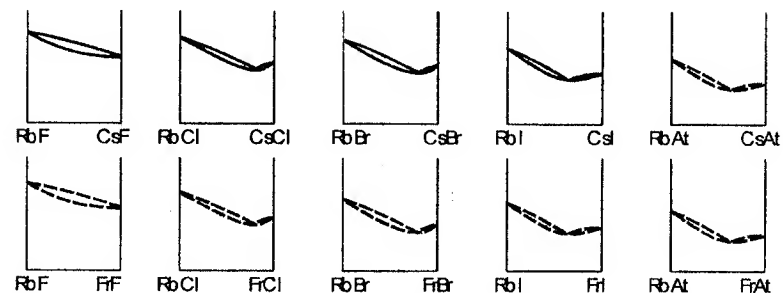
Р и с. 1.8. Ряды двухкомпонентных систем Na, M||Γ, M – K, Rb, Cs, Fr; Γ – F, Cl, Br, I, At

На рис. 1.12 представлены горизонтальные и вертикальные ряды двухкомпонентных систем с общим катионом M||F, Γ, где M – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Γ – Cl, Br, I, At. Данные по исследованным системам взяты из [39, 54]. Исходя из изменения морфологии ликвидусов в рядах систем, проведен прогноз в неисследованных сис-

темах M||F, At и Fr||F, Γ. Все неизученные системы отнесены к эвтектическому типу.

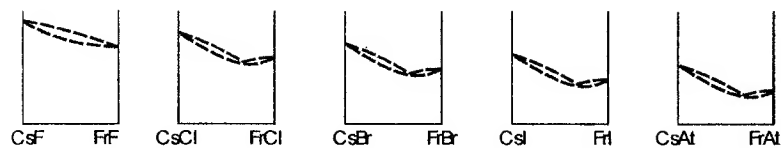


Р и с. 1.9. Ряды двухкомпонентных систем K, M||Γ, M – Rb, Cs, Fr; Γ – F, Cl, Br, I, At

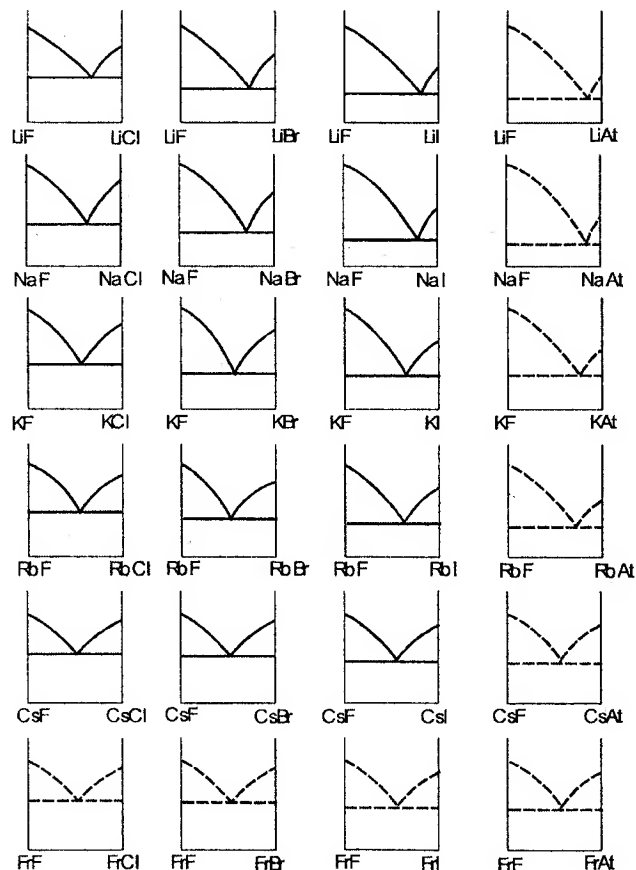


Р и с. 1.10. Ряды двухкомпонентных систем Rb, M||Γ, M – Cs, Fr; Γ – F, Cl, Br, I, At

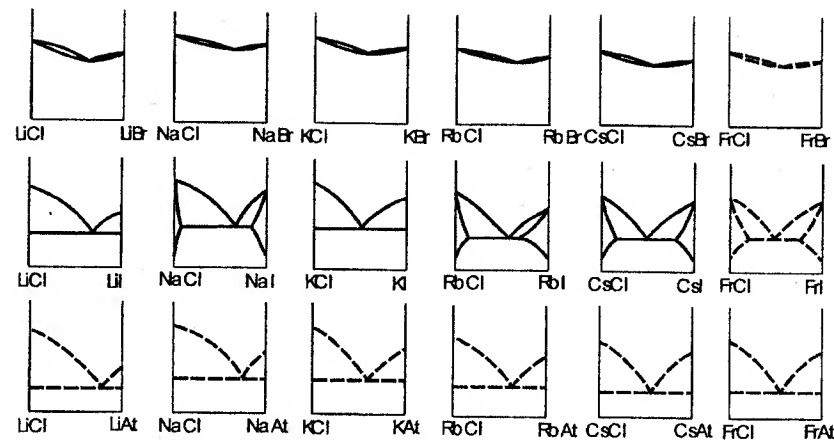
Аналогично проведен прогноз характера морфологии ликвидусов в неисследованных системах рядов M||Cl, Br; M||Br, I; M||I, At (рис. 1.13-1.15). Результаты прогноза (штриховые линии) хорошо согласуются с результатами прогноза по статистическому графику на рис. 1.3.



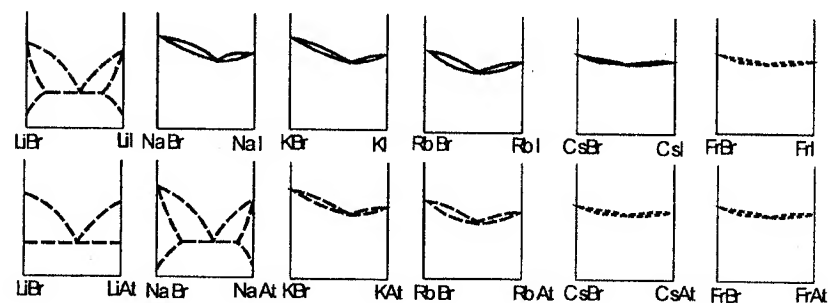
Р и с. 1.11. Ряды двухкомпонентных систем Cs, Fr||F, Γ – F, Cl, Br, I, At



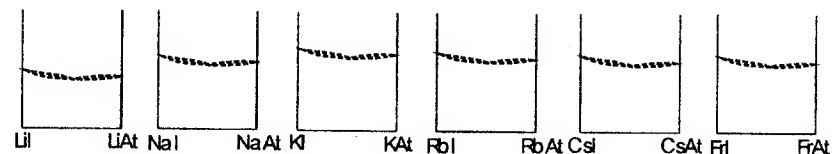
Р и с. 1.12. Ряды двухкомпонентных систем M||F, Γ, M – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Γ – Cl, Br, I, At



Р и с. 1.13. Ряды двухкомпонентных систем M||Cl, Γ, M – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Γ – Br, I, At



Р и с. 1.14. Ряды двухкомпонентных систем M||Br, Γ, M – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Γ – I, At



Р и с. 1.15. Ряды двухкомпонентных систем M||I, At, M – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

Анализ рядов систем дает информацию о других характеристиках системы, в частности, позволяет провести расчет температуры плавления и составов эвтектик в системах, исследование которых по ряду причин затруднено. В основу расчета положено использование эмпирических зависимостей, полученных при анализе справочных данных, и сопоставление с закономерным изменением свойств элементов и соединений в соответствии с Периодическим законом. В частности с изменением ионных радиусов, которое характеризуется относительным ионным радиусом λ .

Прогнозирование характеристик низкоплавких эвтектических составов в двухкомпонентных системах $M_1, M_2 || \Gamma$ (M – щелочные металлы, Γ – галогены) проведено с помощью пакетов прикладных программ. Уравнения, описывающие взаимосвязь свойств, и данные прогноза характеристик эвтектик приведены в табл. 1.8. Значения параметра λ рассчитаны по уравнению (1.1).

Таблица 1.8

Уравнения для аналитического описания и расчета температур и составов эвтектик в двухкомпонентных галогенидных системах с общим анионом

Система	Свойство	Уравнение	Числовое значение	Коэффициент корреляции, R^2	Среднеквадратичная ошибка, $\delta^2 = \sum (Y_{\text{эксп.}} - Y_p)^2 / m$
LiF–MF	X, мол. %	$x^2 = 1202,89 + 0,01171 \cdot \lambda^3$	63,41 FrF	0,99273	0,0350
LiF–MF	T_e, K	$e^T = 747,496 + 4896,5 \cdot e^{\left(\frac{T}{3,299}\right)}$	746 LiF–FrF	0,99811	5,07
LiCl–MCl	X, мол. %	$x^2 = 1823,31 - \frac{131974,7}{Z_{\text{цм}}^2}$	42,5 FrCl	0,99901	0,00867
LiBr–MBr	X, мол. %	$x = 48,26547 - \frac{25168,0}{\lambda^2}$	41,76 FrBr	0,99226	0,3071
LiBr–MBr	T_e, K	$T^2 = 705426,05 - 38,2168 \cdot x^{2,5}$	524 LiBr–FrBr	0,99692	10,1602
NaF–MF	X, мол. %	$\ln x = 3,94788 + 3,8189 \cdot 10^{-5} \lambda^{2,5}$	89,92 FrF	0,99999	$5,717 \cdot 10^{-5}$

Окончание табл. 1.8

Система	Свойство	Уравнение	Числовое значение	Коэффициент корреляции, R^2	Среднеквадратичная ошибка, $\delta^2 = \sum (Y_{\text{эксп.}} - Y_p)^2 / m$
NaF–MF	T_e, K	$\frac{1}{T} = 0,00127 - \frac{0,91644}{x^2}$	863 NaF–FrF	0,99559	1,1516
NaCl–MCl	X, мол. %	$\ln x = 2,8984 + 0,19474 \cdot \sqrt{\lambda}$	68,08 FrCl	0,99999	$1,636 \cdot 10^{-5}$
NaCl–MCl	T_e, K	$T^{-1} = 0,0016991 - \frac{1,57234}{x_{(MCl)}^2}$	735 FrCl–NaCl	0,98871	14,902
NaBr–MBr	X, мол. %	$x^2 = 4728,47 - \frac{1907911,3}{\lambda^2}$	61,89 FrBr	0,996	0,04
NaBr–MBr	T_e, K	$\sqrt{T} = 37,838 - 0,043 \cdot x \ln x$	721 NaBr–FrBr	0,99999	$3,277 \cdot 10^{-3}$
NaJ–MJ	X, мол. %	$\sqrt{x} = 8,0906 - \frac{1181,48}{\lambda^2}$	56,77 FrJ	0,99998	$1,5 \cdot 10^{-4}$
NaJ–MJ	T_e, K	$T^{-1} = 0,001902 - \frac{0,19972}{x_{(MJ)}^{1,5}}$	697 NaJ–FrJ	0,99999	$1,41 \cdot 10^{-3}$
NaF–MF ₂	X, мол. %	$\ln x = 3,89178 + 1,08206 \lambda^{2,5}$	57,94 RaF ₂	0,99999	$4,96 \cdot 10^{-9}$
NaCl–MCl ₂	X, мол. %	$x = 45,046 + \frac{0,002755 \ln \lambda}{(\lambda^2)}$	45,04 RaCl ₂	0,88784	8,7664
NaCl–MCl ₂	T_e, K	$T = 879,5 - 4,4687 \cdot 10^{+10} \cdot (e^{-x})$	879,5 RaCl ₂ –NaCl	0,7101	574,08
NaBr–MBr ₂	X, мол. %	$\sqrt{x} = 7,74750 - 14,0995 \lambda^2$	30,96 % RaBr ₂	0,99999	$6,989 \cdot 10^{-7}$
NaBr–MBr ₂	T_e, K	$\sqrt{\frac{T}{Z_{\text{цм}}}} = 2,61049 + \frac{74,1221}{Z_{\text{цм}}}$	1049 NaBr–RaBr ₂	0,99999	$2,753 \cdot 10^{-6}$

Примечания: λ – относительный ионный радиус; $Z_{\text{цм}}$ – порядковый номер ЦМ; $Z_{\text{цзм}}$ – порядковый номер ЦЗМ; x – содержание (мол.%) второго компонента.

1.3.2. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЦМ

Проследим изменение морфологии ликвидусов в рядах трехкомпонентных систем $M_1, M_2, M_3||\Gamma$ и $M||\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ (где M_1, M_2, M_3 — катионы щелочных металлов, $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ — анионы галогенов) на примере галогенидных систем, которое позволяет провести прогноз в какой-либо неисследованной системе из этого ряда. При выборе анализируемого ряда систем следует отметить, что прогнозирование в рядах трехкомпонентных систем эффективно при различии в компонентном составе на один катион (анион) и при наличии подобия систем ограничения.

Рассмотрим ряды, различающиеся на один катион или анион. При различии на один анион возникают ряды $Li, Na, K||F$, $Li, Na, K||Cl$ и далее по аналогии (рис. 1.16–1.19). Возможно построение рядов в системах, различающихся на один катион, например, ряды $Li, Na, M||F$, где $M = K, Rb, Cs, Fr$. Первая система ряда $Li, Na, K||\Gamma$ на рис. 1.16, и первая система ряда $Li, Na, Rb||\Gamma$ на рис. 1.17, представляют собой первые две системы ряда $Li, Na, M||F$. Таким образом, любая система принадлежит как горизонтальному, так и вертикальному ряду. Совпадение ликвидусов систем, возникающее как результат прогнозирования по горизонтальным и вертикальным рядам, повышает достоверность анализа.

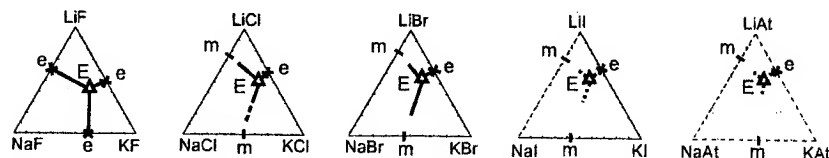
На рис. 1.16 – 1.25 представлены ряды трехкомпонентных систем типа $M_1, M_2, M_3||\Gamma$, где $M = Li, Na, K, Rb, Cs, Fr$; $\Gamma = F, Cl, Br, I, At$.

В рядах систем $Li, Na, K||\Gamma$; $Li, Na, Rb||\Gamma$; $Li, Na, Cs||\Gamma$; (см. рис. 1.16 – 1.18) ряд иодидных систем не исследован (штриховые линии). Фторидные, хлоридные и бромидные системы в большей степени исследованы. Данные по ним известны в литературе [36]. По этим рядам проведен прогноз для иодидных систем и для систем с астатом. Системы ряда $Li, Na, Fr||\Gamma$ не изучены, но, с использованием данного прогноза по аналогичным рядам, получена предполагаемая картина морфологии ликвидусов для всех систем этого ряда (см. рис. 1.19).

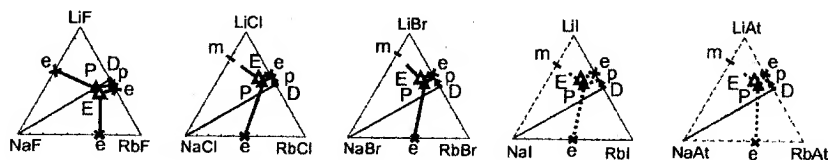
В двухкомпонентных системах ограничения $Li, Na||\Gamma$ и $Na, K||\Gamma$ (рис. 1.16) происходит переход от эвтектического типа взаимодей-

ствия к твердым растворам, причем поля твердых растворов увеличиваются, и уже в системе $LiBr - NaBr - KBr$ образование эвтектики идет в ограниченной области вблизи двойной эвтектики $LiBr - KBr$. В иодидной системе $LiI - KI$ высока вероятность образования НРТР, а если и будет наблюдаться эвтектический характер, то в очень ограниченной области вблизи эвтектики. Это хорошо согласуется с данными прогнозирования по параметру λ , согласно которому система находится в переходной области (см. рис. 1.2). В системах $LiF - NaF - KF$, $LiCl - NaCl - KCl$ и $LiBr - NaBr - KBr$ ряда $Li, Na, K||\Gamma$ (см. рис. 1.16) образуется тройная эвтектика, следовательно, в неисследованной системе (штриховые линии) $LiI - NaI - KI$ также возможно образование эвтектики, однако необходимо учитывать, что возможность образования НРТР увеличивается от фтора к йоду. В системе $LiAt - NaAt - KAt$ образование твердых растворов и отсутствие эвтектики прогнозируется с еще большей вероятностью.

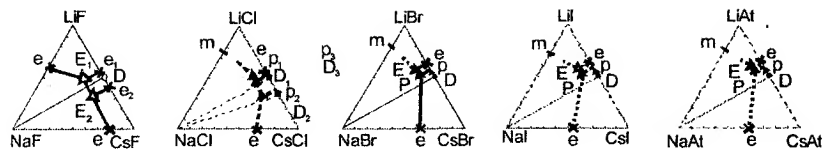
Характер морфологии ликвидусов в системах $LiI - KI - RbI$, $LiAt - KAt - RbAt$ и $LiI - KI - CsI$, $LiAt - KAt - CsAt$ ожидается аналогичным системам $LiBr - KBr - RbBr$ и $LiBr - KBr - CsBr$ (см. рис. 1.20, 1.21).



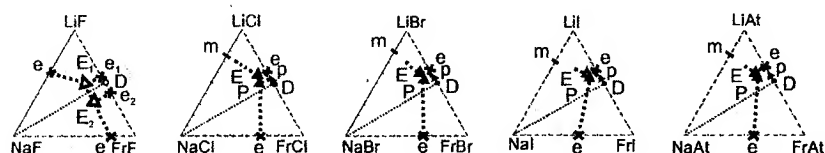
Р и с. 1.16. Ряд трехкомпонентных систем $Li, Na, K||\Gamma$ ($\Gamma = F, Cl, Br, I, At$)



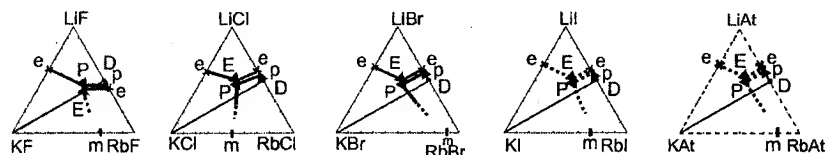
Р и с. 1.17. Ряд трехкомпонентных систем $Li, Na, Rb||\Gamma$ ($\Gamma = F, Cl, Br, I, At$)



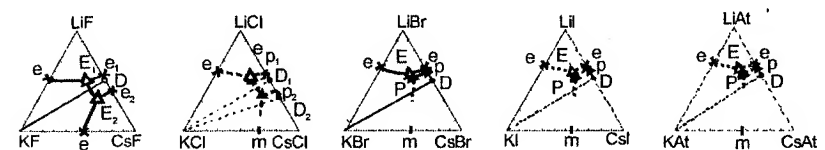
Р и с. 1.18. Ряд трехкомпонентных систем Li, Na, Cs||Г (Г=F, Cl, Br, I, At)



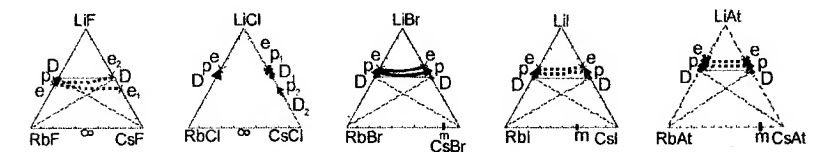
Р и с. 1.19. Ряд трехкомпонентных систем Li, Na, Fr||Г (Г=F, Cl, Br, I, At)



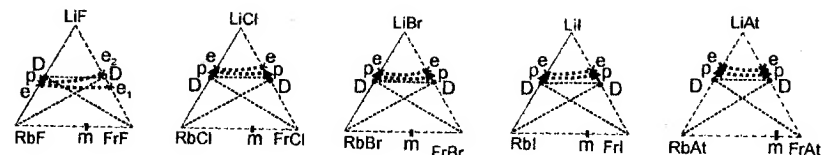
Р и с. 1.20. Ряд трехкомпонентных систем Li, K, Rb||Г (Г=F, Cl, Br, I, At)



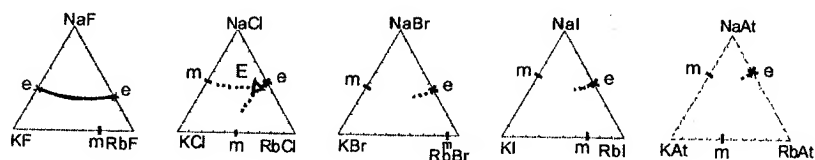
Р и с. 1.21. Ряд трехкомпонентных систем Li, K, Cs||Г (Г=F, Cl, Br, I, At)



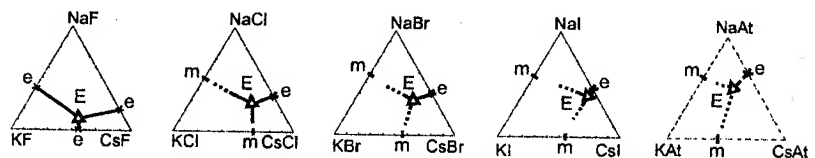
Р и с. 1.22. Ряд трехкомпонентных систем Li, Rb, Cs||Г (Г=F, Cl, Br, I, At)



Р и с. 1.23. Ряд трехкомпонентных систем Li, Rb, Fr||Г (Г=F, Cl, Br, I, At)



Р и с. 1.24. Ряд трехкомпонентных систем Na, K, Rb||Г (Г=F, Cl, Br, I, At)

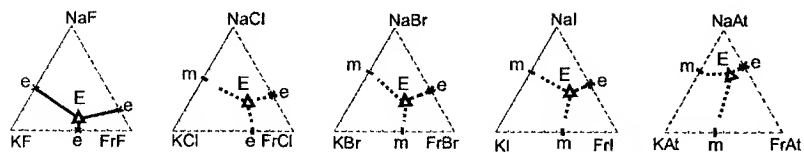


Р и с. 1.25. Ряд трехкомпонентных систем Na, K, Cs||Г (Г=F, Cl, Br, I, At)

В трехкомпонентной системе $\text{LiI} - \text{RbI} - \text{CsI}$ из ряда систем $\text{Li, Rb, Cs}||\Gamma$ (см. рис. 1.22) ограничивающая система $\text{LiI} - \text{CsI}$ не исследована. По морфологии систем $\text{Li, Cs}||\Gamma$ ($\Gamma = \text{F, Cl, Br}$) предполагается, что система $\text{LiI} - \text{CsI}$ – эвтектического типа с образованием соединения инконгруэнтного плавления $\text{LiI} \cdot \text{CsI}$. В трехкомпонентной системе $\text{LiI} - \text{RbI} - \text{CsI}$ ожидается образование поясных НРТР на основе $\text{RbI} - \text{CsI}$ и соединений $\text{LiI} \cdot \text{RbI} - \text{LiI} \cdot \text{CsI}$, аналогично системе $\text{LiBr} - \text{RbBr} - \text{CsBr}$. Тот же тип взаимодействия прогнозируется и в системе $\text{LiAt} - \text{RbAt} - \text{CsAt}$.

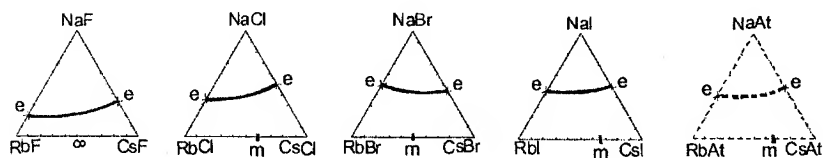
Сравнивая системы ряда $\text{Li, Rb, Cs}||\Gamma$ (см. рис. 1.22) с рядом $\text{Li, Rb, Fr}||\Gamma$, также можно прогнозировать морфологии неизученных трехкомпонентных систем с участием в качестве катиона франция (см. рис. 1.23).

Проследивая характер изменения морфологии ликвидусов в рядах систем Na, K, Rb||Γ, Na, K, Cs||Γ (см. рис. 1.24, 1.25), можно предположить, что в системах Na, K, Fr||Γ (Γ = F, Cl, Br, I, At) образуются тройные эвтектики (рис. 1.26).

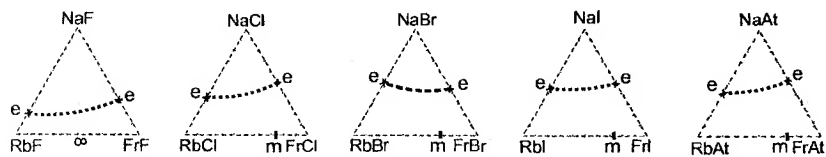


Р и с. 1.26. Ряд трехкомпонентных систем Na, K, Fr||Γ (Γ=F, Cl, Br, I, At)

В массиве систем Na, Rb, Cs||Γ и Na, Rb, Fr||Γ (см. рис. 1.27, 1.28) предполагается образование НРТР на основе галогенидов Rb и Fr и, как следствие, существование линии моновариантного равновесия во всей концентрационной области, т.е. образование НРТР $Rb_xM_{1-x}Γ$ (M=Cs, Fr), находящихся в равновесии с NaΓ.

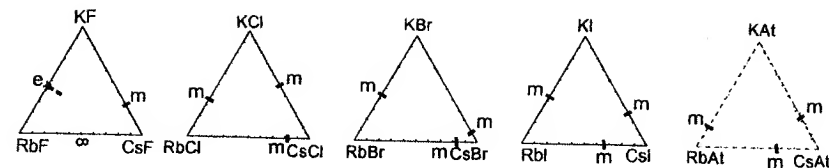


Р и с. 1.27. Ряд трехкомпонентных систем Na, Rb, Cs||Γ (Γ=F, Cl, Br, I, At)

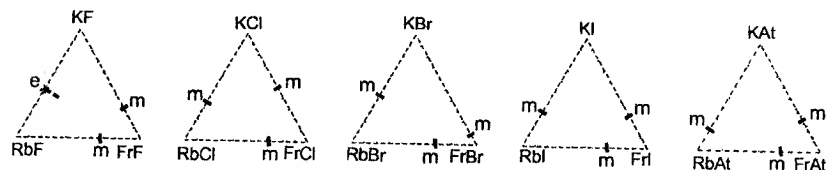


Р и с. 1.28. Ряд трехкомпонентных систем Na, Rb, Fr||Γ (Γ=F, Cl, Br, I, At)

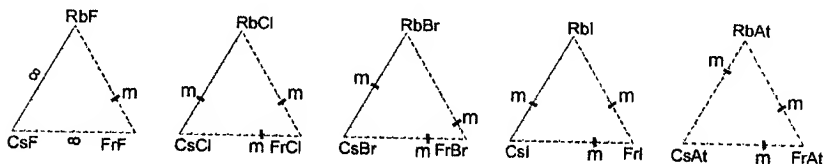
В системах K, Rb, Cs||Γ; K, Rb, Fr||Γ; Rb, Cs, Fr||Γ системы с астатом и францием не исследованы, но можно предположить образование НРТР во всех неисследованных системах данных рядов (см. рис. 1.29–1.31).



Р и с. 1.29. Ряд трехкомпонентных систем K, Rb, Cs||Γ (Γ=F, Cl, Br, I, At)



Р и с. 1.30. Ряд трехкомпонентных систем K, Rb, Fr||Γ (Γ=F, Cl, Br, I, At)

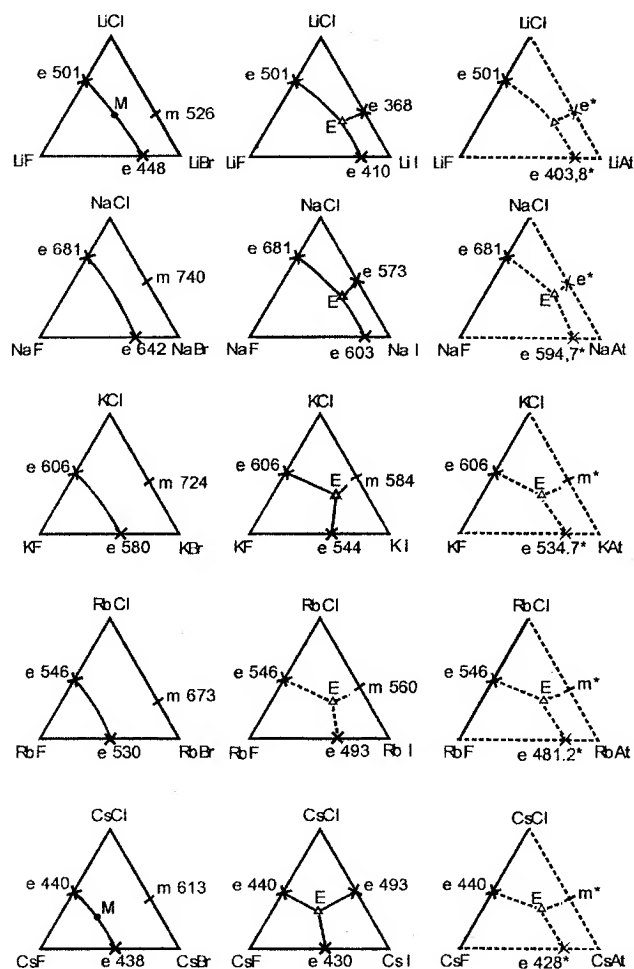


Р и с. 1.31. Ряд трехкомпонентных систем Rb, Cs, Fr||Γ (Γ=F, Cl, Br, I, At)

Аналогично проведен анализ рядов трехкомпонентных систем типа M||Γ, Cl, Γ (M – Li, Na, K, Rb, Cs; Γ – Br, I, At). При изменении третьего компонента данные системы расположены в определенной последовательности и образуют ряды [42].

Экспериментальные данные по системам, содержащим соединения с астатом, отсутствуют, поэтому неизвестными являются элементы ограничения трехкомпонентных систем, но по имеющимся сведениям о ближайших к ним двухкомпонентных системах, в частности с иодидами ЩМ, можно предположить характер физико-химического взаимодействия. Выше описана (см. 1.2) методика определения характера взаимодействия в двухкомпонентных системах с общим катионом с использованием ионных радиусов галогенов – фтора, хлора, брома и йода. Полученные результаты были распространены на системы с астатом, что позволило получить

прогноз для двухкомпонентных систем $M||\Gamma$, At, (M – щелочной металл, Γ – F, Cl, Br, I) и далее для трехкомпонентных систем $M||F, Cl, At$ (рис. 1.32).



Р и с. 1.32. Изменение формы ликвидуса трехкомпонентных систем $M||F, Cl, \Gamma$, где M – Li, Na, K, Rb, Cs; Γ – Br, I, At (штрихами выделены неисследованные системы; * – данные прогноза)

Таким образом, системы $Li||F, Cl, I$, $Li||F, Cl, At$, $Na||F, Cl, I$, $Na||F, Cl, At$, $K||F, Cl, I$, $K||F, Cl, At$, $Rb||F, Cl, I$, $Rb||F, Cl, At$, $Cs||F, Cl, I$, $Cs||F, Cl, At$ относятся к системам эвтектического типа, а системы $Li||F, Cl, Br$, $K||F, Cl, Br$, $Rb||F, Cl, Br$, $Cs||F, Cl, Br$ к системам с образованием твердых растворов.

1.3.3. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ВЗАИМНЫЕ СИСТЕМЫ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЦМ

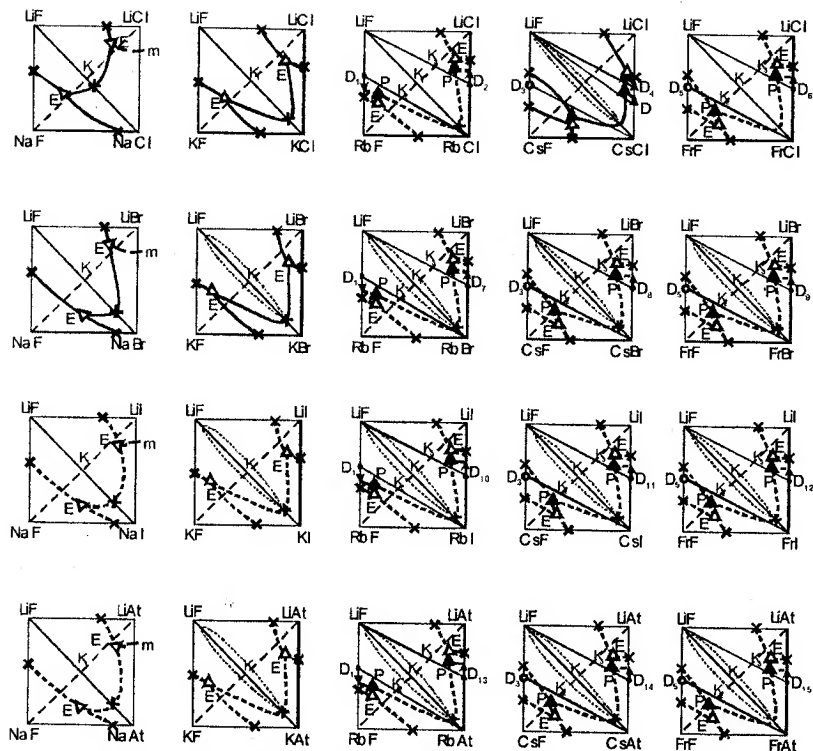
Проведен анализ ликвидусов в рядах трехкомпонентных взаимных систем $M_1, M_2||\Gamma_1, \Gamma_2$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, Fr$; $\Gamma = F, Cl, Br, I, At$).

Ряды систем $Li, M||\Gamma_1, \Gamma_2$ характеризуются наличием соединений $LiM\Gamma_2$ (ряда $Li, M||\Gamma$), где $M = Rb, Cs, Fr$; $\Gamma = F, Cl, Br, I$. Во взаимных системах, образующих ряды $Li, M||F, \Gamma$ (рис. 1.33), содержащие фторид лития и бромиды, иодиды, астатиды калия, рубидия и цезия, наблюдается явление расслаивания жидких фаз вдоль стабильной диагонали в большом концентрационном интервале. Во всех системах ряда стабильные диагонали LiF – $M\Gamma$. Разбиение изученных систем однотипно, что еще раз подтверждает возможность проводить прогнозирование ликвидусов неизученных систем.

В рядах систем $Na, M||F, \Gamma$ (рис. 1.34) наблюдается качественно одинаковый характер взаимодействия – все системы, образующие горизонтальные и вертикальные ряды, эвтектического типа. В системах отсутствует комплексообразование и стабильной диагональю является NaF – $M\Gamma$. В данном ряду все системы, включая системы с францием и астатом, отнесены к эвтектическому типу.

В горизонтальных рядах систем $K, M||F, \Gamma$ (рис. 1.35) происходит переход от систем с НРТР к системам эвтектического типа. В вертикальных рядах характер морфологии ликвидусов предполагается однотипным.

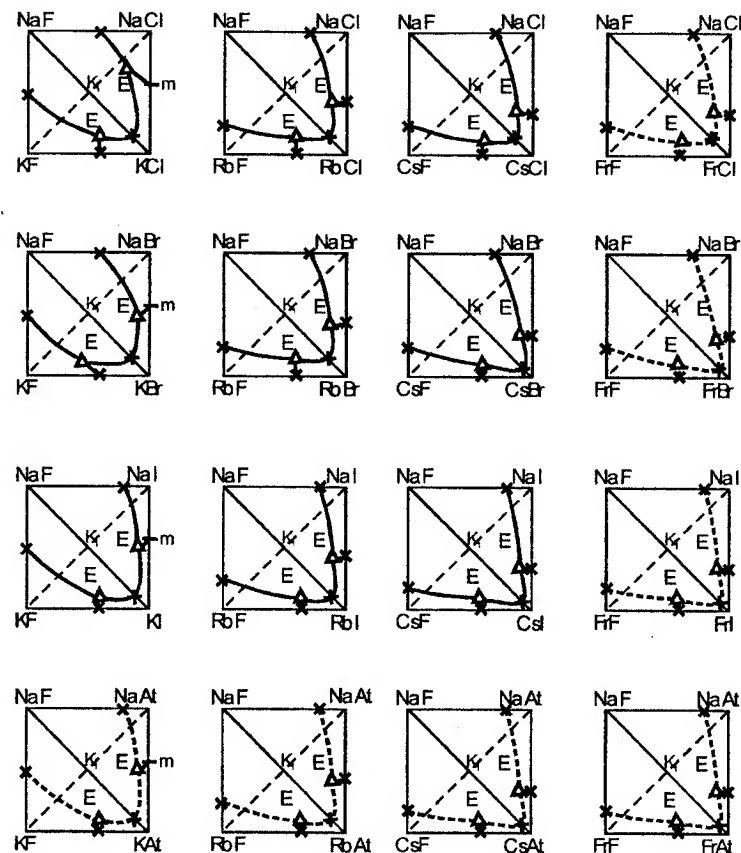
В горизонтальных рядах $Rb, M||F, \Gamma$ и $Cs, M||F, \Gamma$ количество систем уменьшается (см. рис. 1.36 и 1.37). По построению вертикальных рядов можно сделать вывод об образовании твердых растворов ($Rb_xCs_{1-x}\Gamma$; $Rb_xFr_{1-x}\Gamma$; $Cs_xFr_{1-x}\Gamma$) во всех системах, образующих ряды.



Р и с. 1.33. Трехкомпонентные взаимные системы Li, M||F, Г

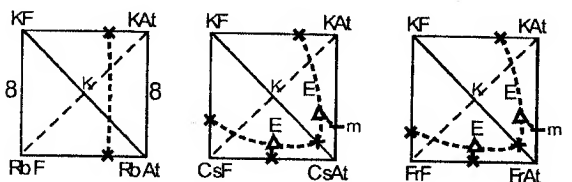
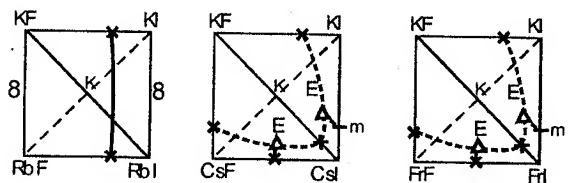
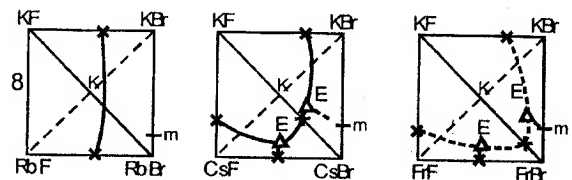
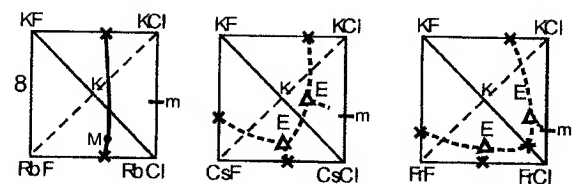
Морфология ликвидусов в рядах систем Li, M||Cl, Г (М – ЩМ, Г – Br, I, At) усложняется образованием соединений из хлоридов лития и цезия, а также присутствием полиморфных превращений. Эти факторы значительно усложняет ликвидусы систем, поэтому при анализе рядов эти системы не учитывали. В целом в рядах этих систем прослеживается закономерное изменение морфологии ликвидусов как в горизонтальных (исключение составляют системы с хлоридами лития и цезия), так и в вертикальных рядах (см. рис. 1.38).

Горизонтальные и вертикальные ряды систем Na, M||Cl, Г (см. рис. 1.39) обнаруживают закономерное изменение ликвидусов систем: в горизонтальных рядах обусловленное увеличением разницы поляризующего действия катионов, а в вертикальных рядах – уменьшением поляризуемости меняющегося аниона.

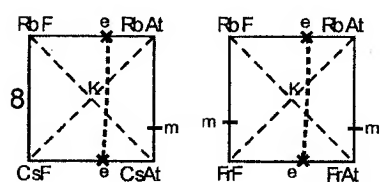
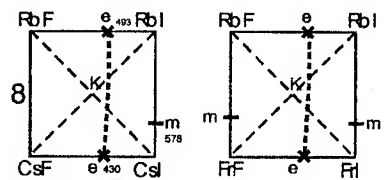
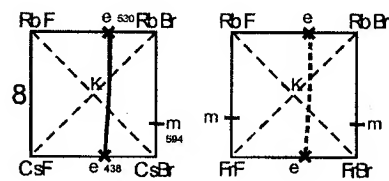
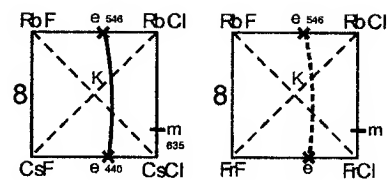


Р и с. 1.34. Трехкомпонентные взаимные системы Na, M||F, Г

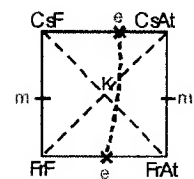
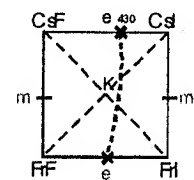
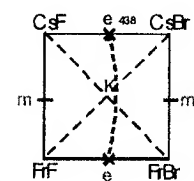
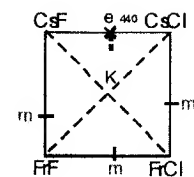
В горизонтальных рядах систем K, M||Cl, Г (рис. 1.40) ликвидусы аналогичны, в вертикальных рядах наблюдается переход от систем с полной взаимной растворимостью в твердом состоянии к системам с образованием НРТР $KxM1-x\Gamma$ (М – Rb, Cs, Fr, Г – Cl, I, At). Такая же картина наблюдается в вертикальных рядах систем Rb, M||Cl, Г (рис. 1.41). В системах ряда Cs, Fr||Cl, Г прогнозируется однотипный характер ликвидуса – полная взаимная растворимость компонентов, как в жидком, так и в твердом состоянии (рис. 1.42).



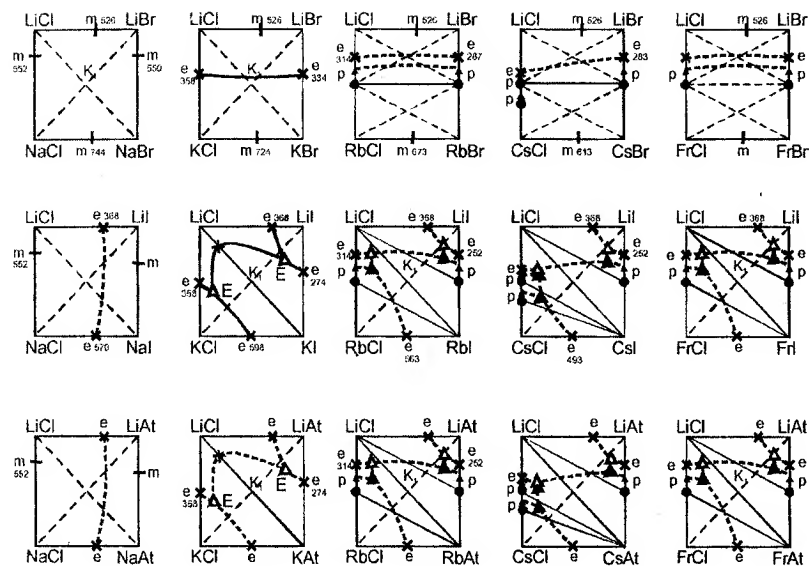
Р и с. 1.35. Трехкомпонентные взаимные системы К, М||F, Г



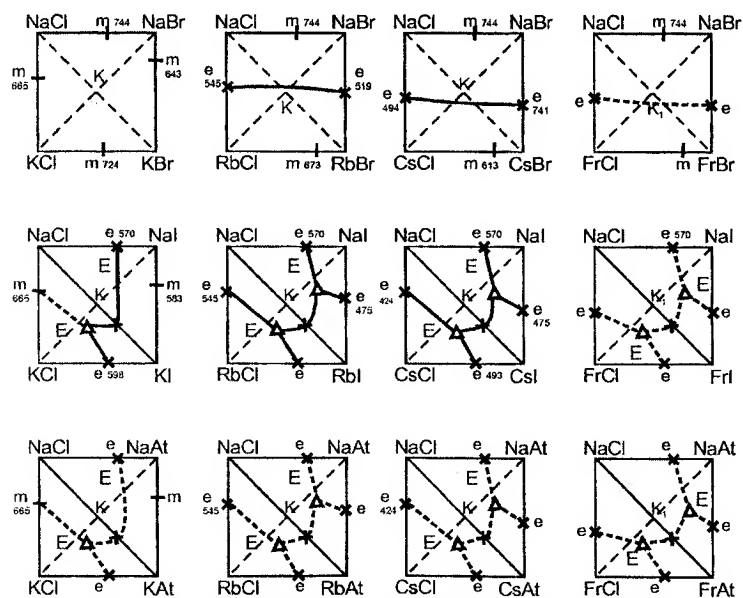
Р и с. 1.36. Трехкомпонентные взаимные системы Rb, М||F, Г



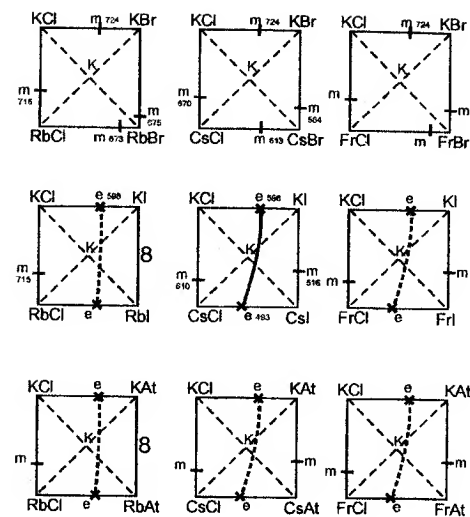
Р и с. 1.37. Трехкомпонентные взаимные системы Cs, М||F, Г



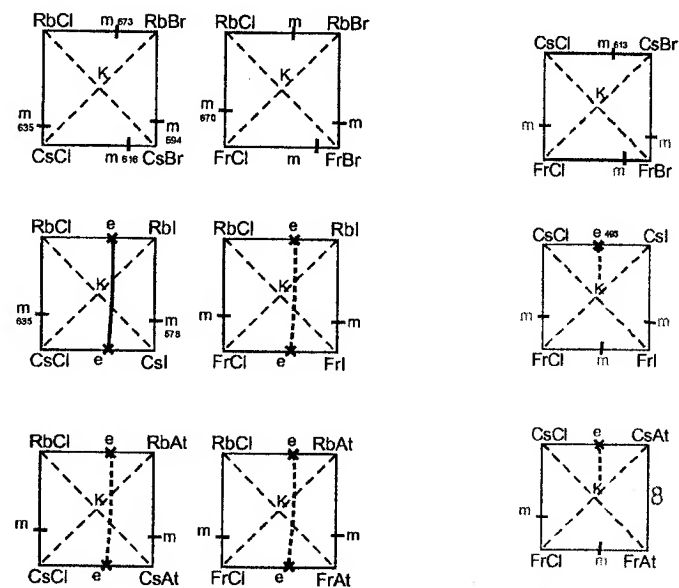
Р и с. 1.38. Трехкомпонентные взаимные системы Li, M||Cl, Г



Р и с. 1.39. Трехкомпонентные взаимные системы Na, M||Cl, Г



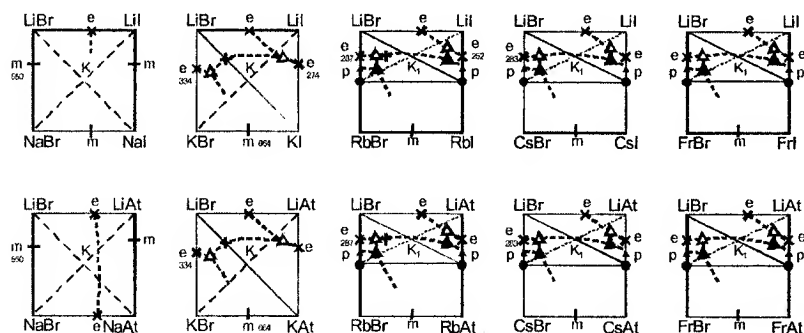
Р и с. 1.40. Трехкомпонентные взаимные системы K, M||Cl, Г



Р и с. 1.41. Трехкомпонентные взаимные системы Rb, M||Cl, Г

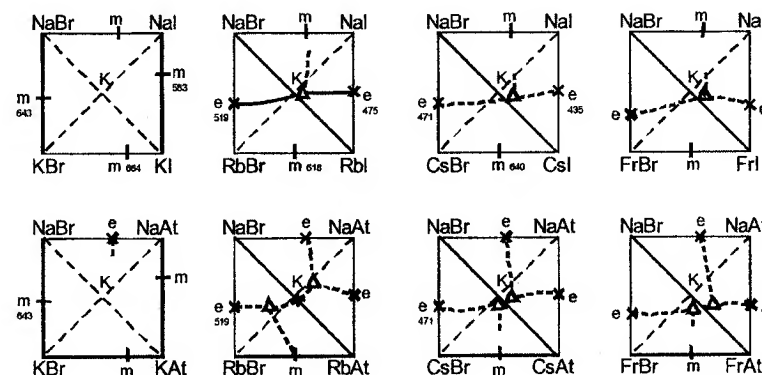
Р и с. 1.42. Трехкомпонентные взаимные системы Cs, M||Cl, Г

Трехкомпонентные взаимные системы рядов Li, M||Br, I и Li, M||Br, At (рис. 1.43) характеризуются образованием НРТР между бромидами и иодидами K, Rb, Cs, Fr, а также прогнозируемыми НРТР между астатидами этих металлов. В этих же системах наблюдается и прогнозируется образование соединений между бромидами лития и бромидами рубидия, цезия и франция состава $LiM\Gamma_2$. Прогнозируется образование НРТР между парами соединений бромидов и иодидов $LiRbBr_2$ – $LiRbI_2$, $LiCsBr_2$ – $LiCsI_2$, $LiFrBr_2$ – $LiFrI_2$, а также между аналогичными соединениями бромидов и астатидов. При образовании НРТР между этими соединениями система разбивается на симплексы, один из которых будет характеризоваться образованием НРТР с участием пар солей и соответствующих им пар соединений. Так, системе Li, Rb||Br, I будет наблюдаться наличие симплекса $RbBr$ – RbI – $LiRbBr_2$ – $LiRbI_2$ и симплекса $LiRbBr_2$ – $LiRbI_2$ – $LiBr$ – LiI , который в свою очередь представляется квадратом составов и разбивается аналогично тройным взаимным системам без соединений, т.е. тип разбиения диагональный. Предполагается разбиение данного комплекса на два симплекса $LiBr$ – $LiRbI_2$ – $LiRbBr_2$ и $LiBr$ – LiI – $LiRbI_2$, также как и других систем в рассматриваемых рядах (рис. 1.43).



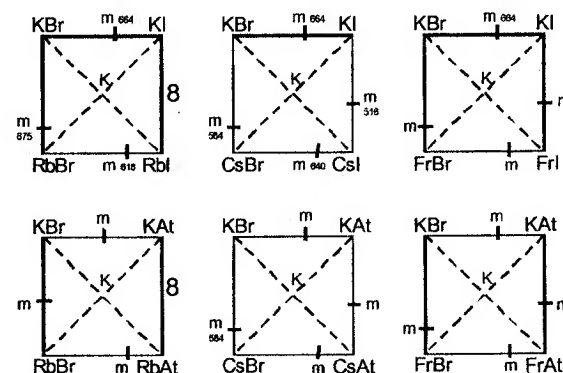
Р и с. 1.43. Трехкомпонентные взаимные системы Li, M||Br, Γ

В рядах систем Na, M||Br, Γ (M – K, Rb, Cs, Fr; Γ – I, At) прогнозируется переход от систем с НРТР к системам с образованием эвтектики (рис. 1.44).

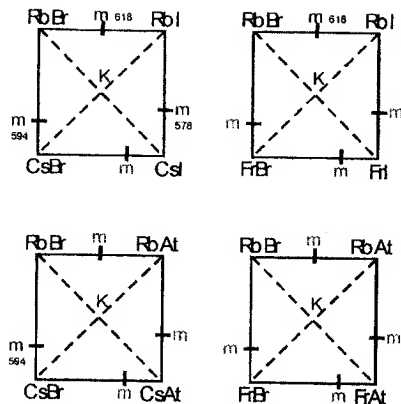


Р и с. 1.44. Трехкомпонентные взаимные системы Na, M||Br, Γ

Ожидается, что в ряду с иодидами тенденции к образованию эвтектики должны быть более значительны вследствие большего различия в ионных радиусах бромид- и астатид-ионов. Предполагаемый характер ликвидусов систем K, M||Br, Γ и Rb, M||Br, Γ – образование НРТР, что отражено на рис. 1.45 и рис. 1.46.



Р и с. 1.45. Трехкомпонентные взаимные системы K, M||Br, Γ



Р и с. 1.46. Трехкомпонентные взаимные системы Rb, M // Br, Γ

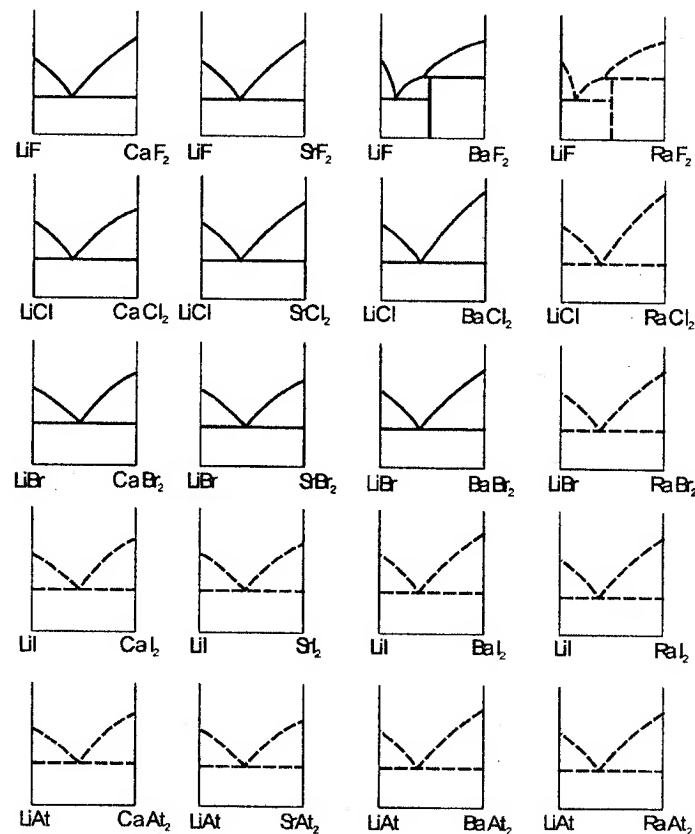
1.3.4. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЦМ И ЦЗМ

Рассмотрим ряды двухкомпонентных систем Li, $M^{II}||\Gamma$, где Γ – F, Cl, Br, I; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra (рис. 1.47). На рисунке неисследованные системы обозначены штрихами. Данные по исследованным системам взяты из [39, 51, 52].

Как видно, в системах Li, Ca||F и Li, Sr||F образуется эвтектика, в системе Li, Ba||F – соединение LiBaF₃ инконгруэнтного плавления, а система Li, Ra||F не исследована. Исходя из морфологии ликвидусов систем данного ряда, в системе Li, Ra||F предполагается образование одной эвтектической и одной перитектической точек.

В ряду систем Li, $M^{II}||Cl$ (M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra) все системы, кроме Li, Ra||Cl, исследованы, и в них образуется эвтектика. По аналогии с исследованными системами в системе Li, Ra||Cl предполагается образование эвтектики (см. рис. 1.47). Аналогично, прослеживая изменение морфологии ликвидусов в ряду систем Li, $M^{II}||Br$ (M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra), прогнозируется образование эвтектики в неисследованной системе Li, Ra||Br (рис. 1.47). По системе Li, Sr||Br имеется несколько исследований, в которых указывается на образо-

вание соединения LiSrBr₃. При построении рядов систем как в горизонтальном, так и в вертикальном ряду более подходящей является система эвтектического типа, которая также имеется среди представленных в литературе исследований. Однако, по мнению авторов, целесообразно провести повторное исследование, так как не только размер ионов влияет на формирование ликвидуса систем, хотя в большинстве случаев он играет решающую роль.



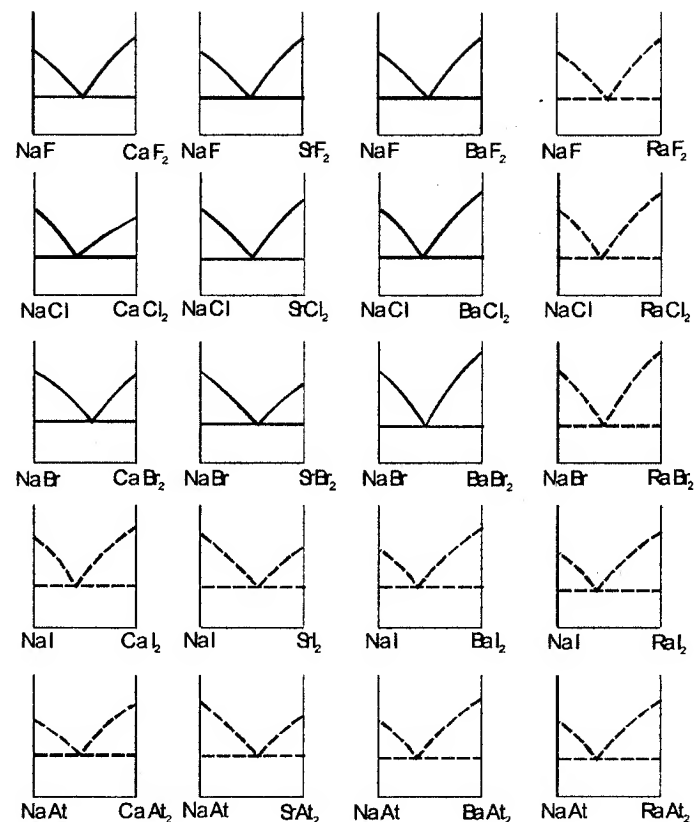
Р и с. 1.47. Ряды двухкомпонентных систем Li, $M^{II}||\Gamma$, Γ – F, Cl, Br, I; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra

Помимо горизонтальных рядов, которые образованы изменением второго катиона, в рассматриваемых системах можно выделить вертикальные ряды, образующиеся с изменением аниона: Li, Ca||Г; Li, Sr||Г; Li, Ba||Г; Li, Ra||Г (Г – F, Cl, Br, I, At). В таких рядах также прослеживается закономерное изменение морфологии ликвидусов систем, и также возможно прогнозирование неисследованных систем.

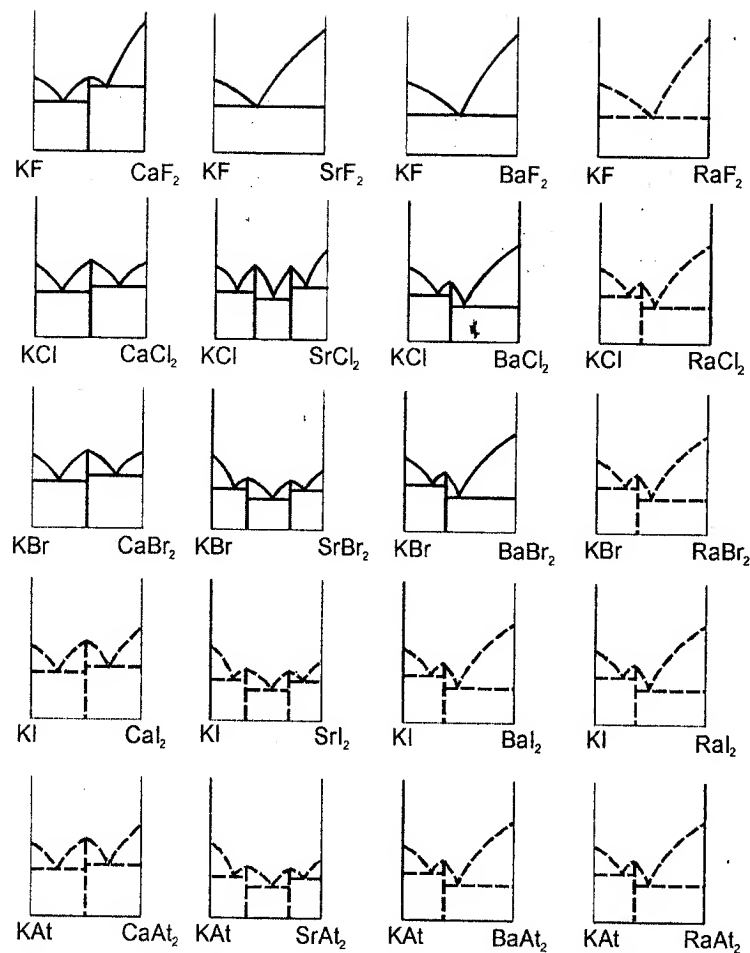
Рассмотрим ряды систем Li, M^{II}||I и Li, M^{II}||At (рис. 1.47). Все системы данных рядов не исследованы, но исходя из изменения морфологии ликвидусов вертикальных рядов систем Li, Ca||Г; Li, Sr||Г; Li, Ba||Г; Li, Ra||Г (Г – F, Cl, Br, I, At), в системах Li, M^{II}||I и Li, M^{II}||At предполагается образование эвтектик.

На рис. 1.48 представлены ряды двухкомпонентных систем Na, M^{II}||Г, где Г – F, Cl, Br, I; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra, неисследованные системы обозначены штрихом. Как видно из рис. 1.47 во всех исследованных системах наблюдается образование эвтектик. По данным [55-57] двойные соединения в системах этих рядов не образуются, таким образом, неисследованные системы Na, Ra||Г; Na, M^{II}||I; Na, M^{II}||At по данным прогноза отнесены к эвтектическому типу (см. рис. 1.48).

На рис. 1.49 представлены ряды двухкомпонентных систем K, M^{II}||Г, где Г – F, Cl, Br, I; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra. Системы K, Ra||Г; K, M^{II}||I; K, M^{II}||At не изучены. Проследивая изменение морфологии ликвидусов систем, можно предположить, что в системе K, Ra||F образуется эвтектика. В системах K, Ra||Cl; K, Ra||Br; K, Ra||I; K, Ra||At предполагается образование одного соединения конгруэнтного плавления K₂RaГ₄ (Г – Cl, Br, I, At). В системах K, Ca||I; K, Ca||At прогнозируется образование соединений конгруэнтного плавления KCaI₃ и KCaAt₃. В системах K, Sr||I и K, Sr||At предполагается образование двух соединений конгруэнтного плавления K₂SrI₄, K₂SrI₅ и K₂SrAt₄, K₂SrAt₅ соответственно. В системах K, Ba||I и K, Ba||At, по данным прогноза, образуются соединения конгруэнтного плавления K₂BaI₄ и K₂BaAt₄.

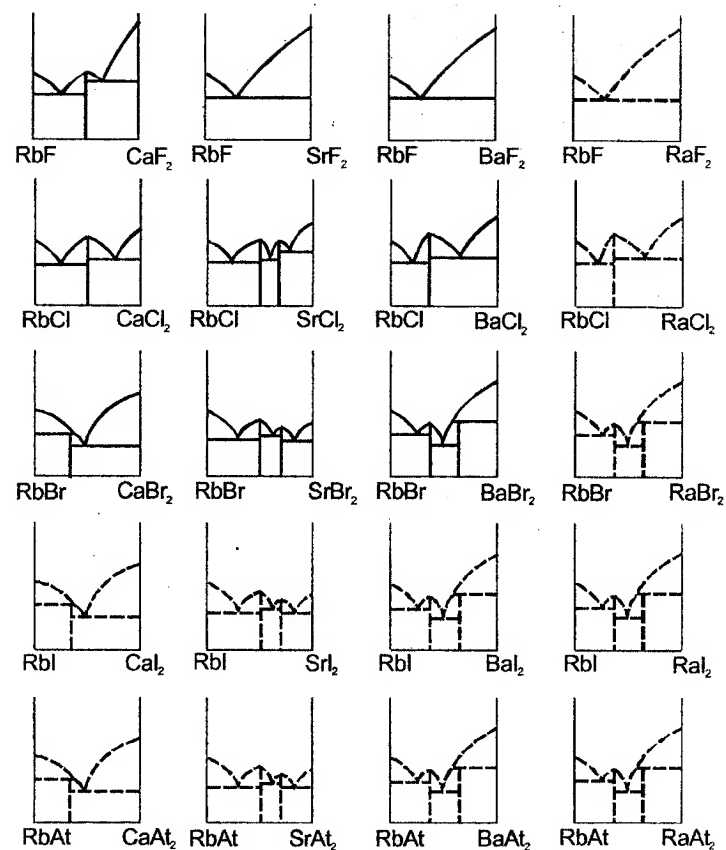


Р и с. 1.48. Ряды двухкомпонентных систем Na, M^{II}||Г, Г – F, Cl, Br, I; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra

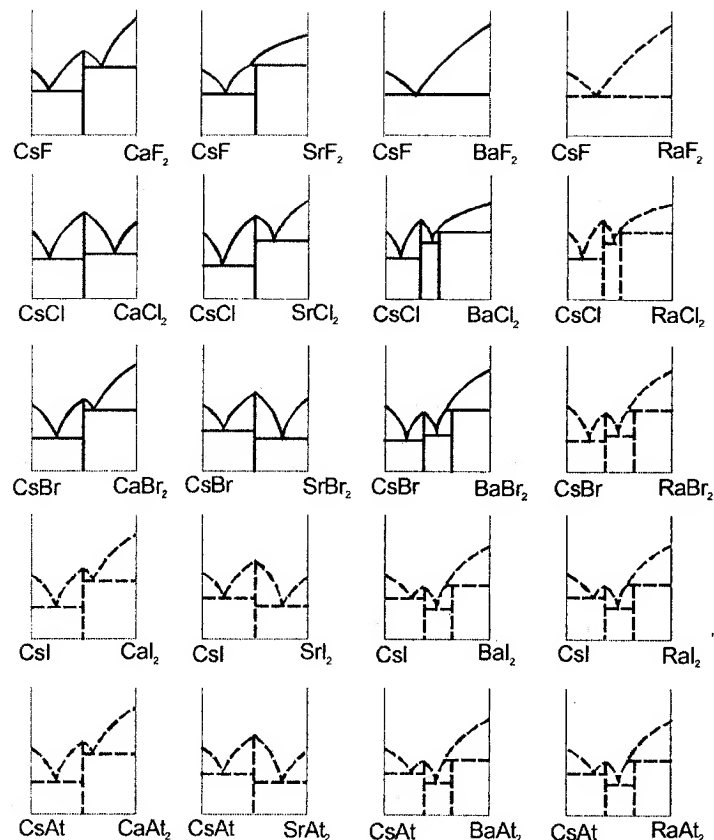


Р и с. 1.49. Ряды двухкомпонентных систем
K, $M^{II}||\Gamma$, $\Gamma - F, Cl, Br, I$; $M^{II} - Ca, Sr, Ba, Ra$

Аналогично проведен прогноз морфологии ликвидусов неисследованных систем рядов Rb, $M^{II}||\Gamma$ и Cs, $M^{II}||\Gamma$. Результаты прогноза неисследованных систем показаны штриховыми линиями на рис. 1.50 и 1.51.



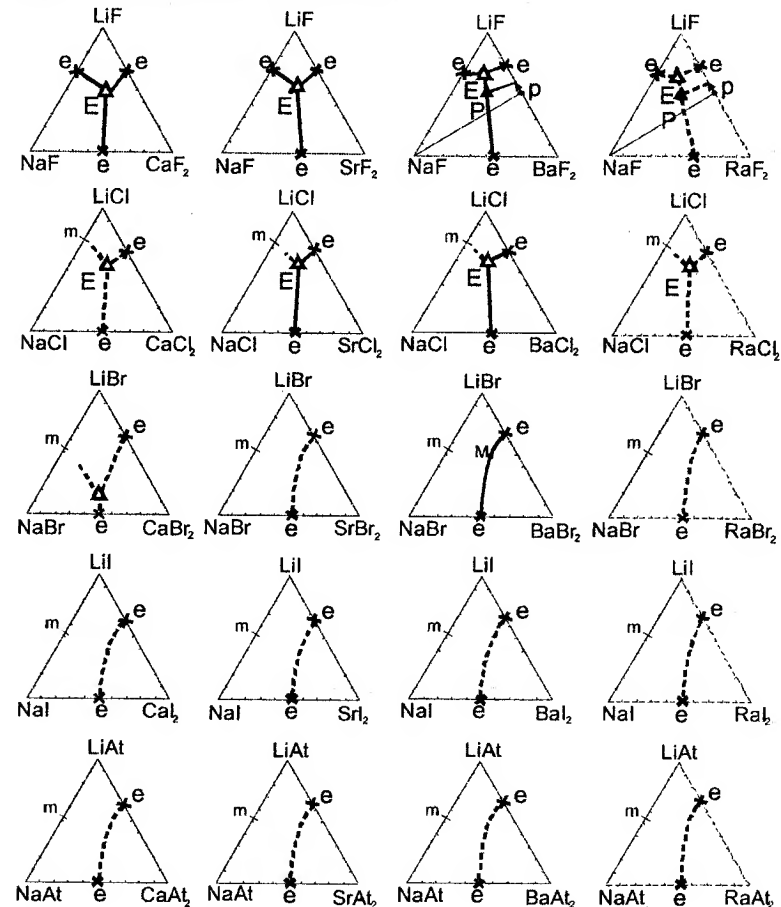
Р и с. 1.50. Ряды двухкомпонентных систем
Rb, $M^{II}||\Gamma$, $\Gamma - F, Cl, Br, I$; $M^{II} - Ca, Sr, Ba, Ra$



Р и с. 1.51. Ряды двухкомпонентных систем
Cs, $M^{II}||\Gamma$, Γ – F, Cl, Br, I; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra

1.3.5. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩМ И ЩЗМ

При построении рядов систем $M_1, M_2, M_3||\Gamma$ (M_1, M_2 – ЩМ; M_3 – ЩЗМ; Γ – галоген), различающихся на один катион, возникает горизонтальный ряд из систем Li, Na, Ca||F; Li, Na, Sr||F и далее (рис. 1.52). В этом ряду прогнозирование несколько затрудняется в связи с образованием соединения $LiBaF_3$ в системе Li, Ba||F, ограничивающей трехкомпонентную систему Li, Na, Ba||F. Но возможно предположить, что в системе Li, Na, Ra||F будет образовываться одна перитектическая и одна эвтектическая точки. Аналогично образуется второй горизонтальный ряд – хлоридный. Следует отметить, что прогнозирование эффективнее, если системы ограничения ряда однотипные, как, например, в ряду трехкомпонентных систем Li, Na, $M^{II}||Cl$ (M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra). В этом ряду все исследованные системы эвтектического типа, и вероятность того, что неисследованная система Li, Na, Ra||Cl будет также эвтектической очень высока.



Р и с. 1.52. Ряд трехкомпонентных систем Li, Na, $M^{II}||\Gamma$
(M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Γ – F, Cl, Br, I, At)

При анализе рядов систем $\text{Li, Na, Ca}||\text{Г}$ следует учитывать тенденцию перехода от систем эвтектического типа к твердым растворам в двухкомпонентных системах $\text{Li, Na}||\text{Г}$, что обуславливает аналогичный переход в трехкомпонентных системах. Анализ вертикальных рядов массива систем (рис. 1.52) возможен для ряда $\text{Li, Na, Ba}||\text{Г}$, где изучены три системы ряда, причем в системе $\text{Li, Na, Ba}||\text{Br}$ наблюдается образование НРТР. В ряду $\text{Li, Na, M}||\text{Br}$ прогнозируется образование НРТР на основе бромидов лития и натрия (рис. 1.52). В рядах $\text{Li, Na, M}||\text{I}$ и $\text{Li, Na, M}||\text{At}$ также ожидается образование НРТР на основе иодидов и астатидов лития и натрия соответственно (рис. 1.52).

Следует отметить, что данные по неисследованным двухкомпонентным системам, ограняющим трехкомпонентные системы, нанесены в соответствии с прогнозом, проведенным выше.

При рассмотрении массива систем следует выбирать ряды с минимальными различиями в системах ограничения. Например, анализируя ряды $\text{Li, K, M}||\text{Г}$, наиболее достоверный прогноз ликвидусов систем можно получить, рассматривая вертикальные ряды $\text{Li, K, Ca}||\text{Г}$; $\text{Li, K, Sr}||\text{Г}$; $\text{Li, K, Ba}||\text{Г}$; $\text{Li, K, Ra}||\text{Г}$ (рис. 1.53).

Все системы ряда $\text{Li, K, M}||\text{F}$ исследованы, кроме системы $\text{Li, K, Ra}||\text{F}$ (рис. 1.53). В ней ожидается наличие одной эвтектической и одной перитектической точки, так как в ограняющей двухкомпонентной системе $\text{Li, Ra}||\text{F}$ прогнозируется соединение инконгруэнтного плавления (рис. 1.53). В остальных неисследованных системах на рис. 1.53 представлен один из возможных вариантов ликвидуса. Так, например, в системе $\text{Li, K, Ra}||\text{Cl}$ можно предположить, что соединение K_2RaCl_4 будет выклиниваться. Этот вариант ликвидуса представлен на рис. 1.53. В системе $\text{Li, K, Ra}||\text{Br}$ возможно либо образование перитектической и эвтектической точек, либо точки выклинивания и эвтектики, на рис. 1.53 предложен вариант с разбиением на два симплекса и образованием двух эвтектик.

В горизонтальном ряду $\text{Li, Rb, M}||\text{F}$ системы $\text{Li, Rb, Ca}||\text{F}$; $\text{Li, Rb, Sr}||\text{F}$; $\text{Li, Rb, Ba}||\text{F}$ исследованы (рис. 1.54). Предполагается,

что ликвидус неисследованной системы $\text{Li, Rb, Ra}||\text{F}$ аналогичен морфологии ликвидуса системы $\text{Li, Rb, Ba}||\text{F}$. В горизонтальном ряду $\text{Li, Rb, M}||\text{Cl}$ исследована только одна система $\text{Li, Rb, Ca}||\text{Cl}$ (рис. 1.54).

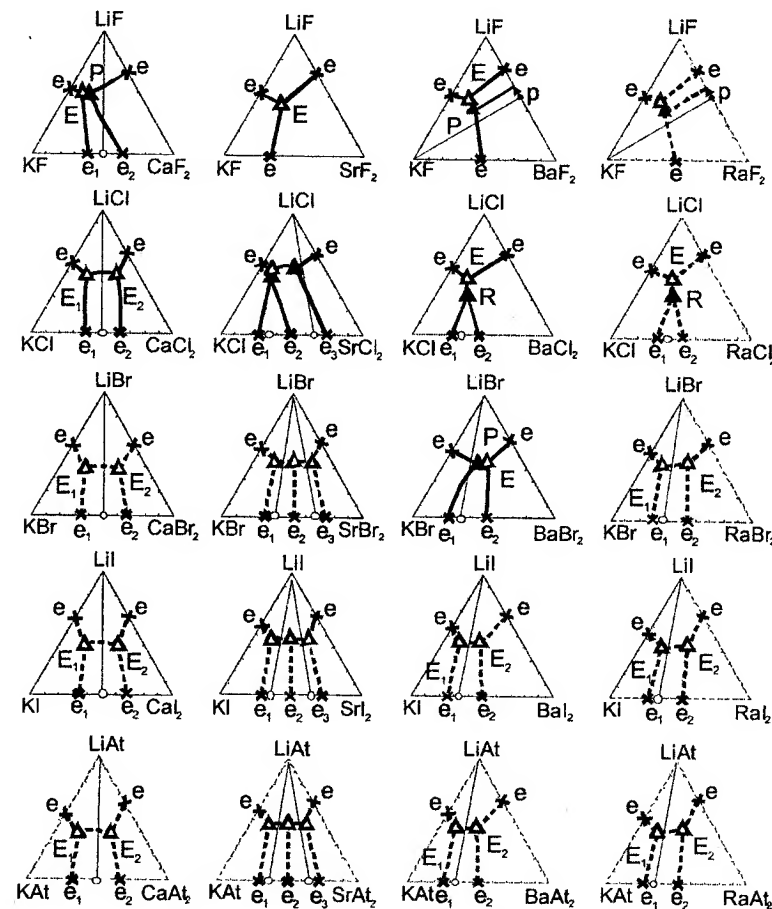
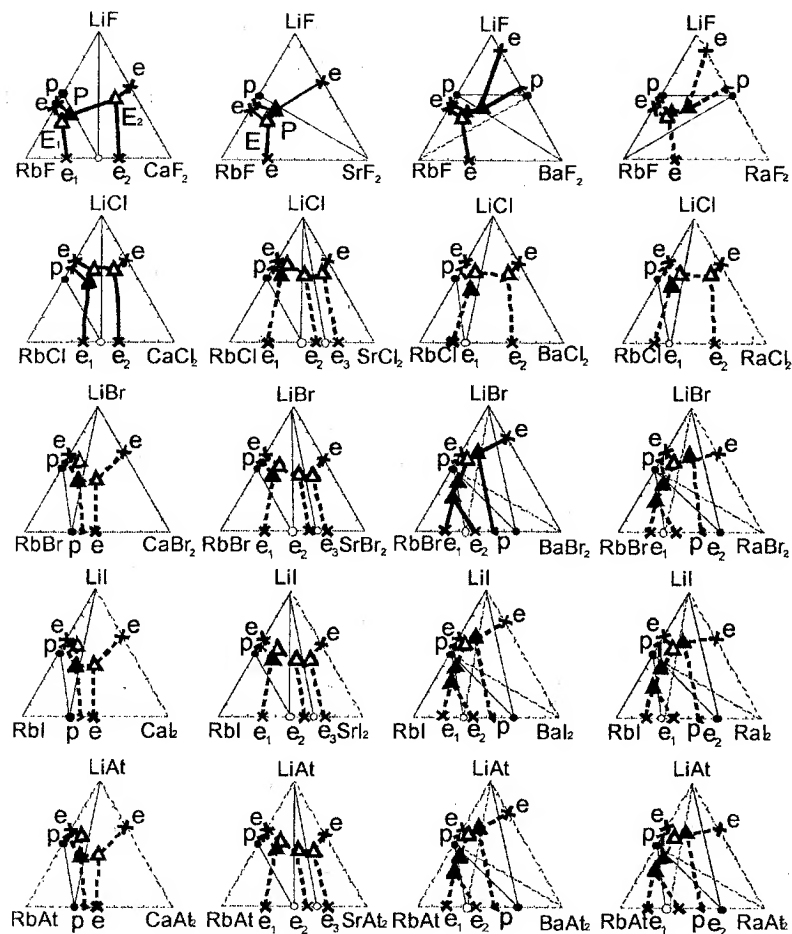


Рис. 1.53. Ряд трехкомпонентных систем $\text{Li, K, M}||\text{Г}$ (M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Г – F, Cl, Br, I, At)



Р и с. 1.54. Ряд трехкомпонентных систем $\text{Li, Rb, M}^{\text{II}} \parallel \Gamma$
($\text{M}^{\text{II}} - \text{Ca, Sr, Ba, Ra; } \Gamma - \text{F, Cl, Br, I, At}$)

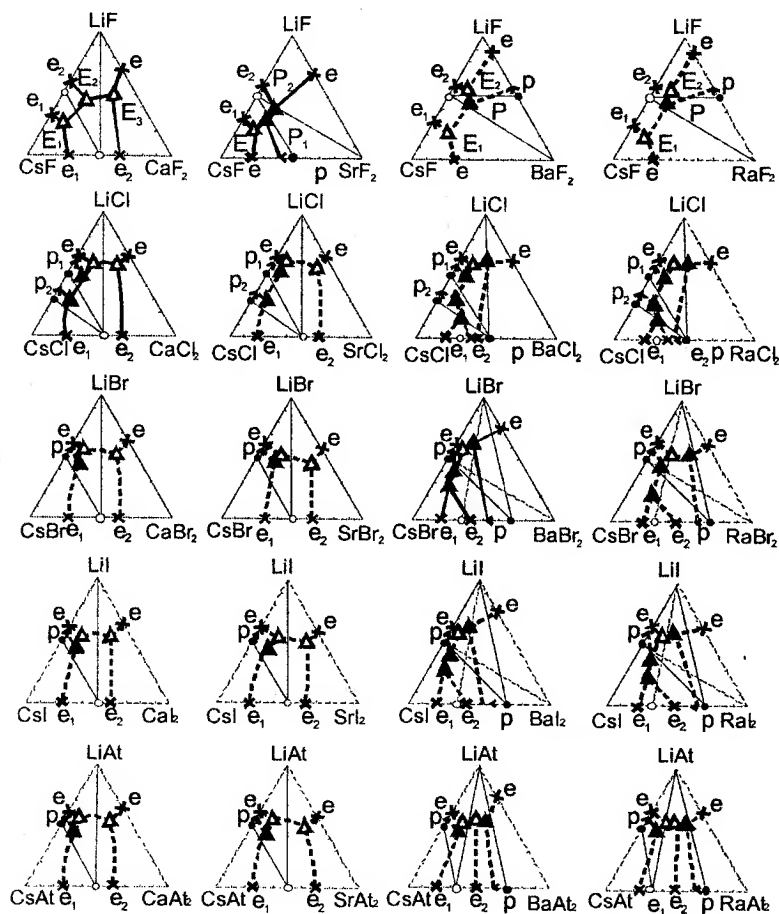
В системе $\text{Li, Rb, Sr} \parallel \text{Cl}$ в элементах ограничения присутствуют три соединения: инкогруэнтного плавления LiRbCl_2 , конгруэнтного плавления RbSrCl_3 и RbSr_2Cl_5 . Данная система разбивается на четыре симплекса, и в ней прогнозируется образование одной перитектической и трех эвтектических точек (рис. 1.54). Наличие двух соединений в элементах ограничения системы $\text{Li, Rb, Ba} \parallel \text{Cl}$ (инкогруэнтного плавления

LiRbCl_2 , конгруэнтного плавления Rb_2BaCl_4) разбивает систему на три симплекса. В ней прогнозируется образование одной перитектической и двух эвтектических точек (рис. 1.54). Ликвидус системы $\text{Li, Rb, Ra} \parallel \text{Cl}$ прогнозируется аналогично системе $\text{Li, Rb, Ba} \parallel \text{Cl}$ (рис. 1.54). В бромидном ряду исследована только одна система $\text{Li, Rb, Ba} \parallel \text{Br}$. Предполагается, что в неисследованных системах $\text{Li, Rb, Ba} \parallel \text{I(At)}$, $\text{Li, Rb, Ra} \parallel \text{I(At)}$ ликвидусы сходные с системой $\text{Li, Rb, Ba} \parallel \text{Br}$ (рис. 1.54).

По данным литературы в системе $\text{Li, Cs, Ca} \parallel \text{F}$ образуются три эвтектики, в системе $\text{Li, Cs, Sr} \parallel \text{F}$ – одна эвтектика и две перитектики (рис. 1.55). В неисследованных системах $\text{Li, Cs, Ba} \parallel \text{F}$ и $\text{Li, Cs, Ra} \parallel \text{F}$ однозначный прогноз ликвидуса невозможен, один из вариантов ликвидуса данных систем представлен на рис. 1.55. Прогноз в горизонтальном ряду систем $\text{Li, Cs, M}^{\text{II}} \parallel \text{Cl}$ усложняется изменением характера ликвидуса в двухкомпонентных ограничивающих системах. Системы $\text{Li, Cs, Ca} \parallel \text{Cl}$ и $\text{Li, Cs, Sr} \parallel \text{Cl}$ по ликвидусам ограничивающих двухкомпонентных систем сходны. Это дает возможность предположить, что ликвидусы данных трехкомпонентных систем будут также сходны (рис. 1.55). Следующая в горизонтальном ряду система $\text{Li, Cs, Ba} \parallel \text{Cl}$ имеет четыре соединения в элементах ограничения. Таким образом, можно предположить, что в ней одно соединение Cs_2BaCl_4 выклинивается, как и в исследованной системе $\text{Li, Cs, Ba} \parallel \text{Br}$, где выклинивается соединение Cs_2BaBr_4 (рис. 1.55). Такой же вариант ликвидуса представлен в системе $\text{Li, Cs, Ra} \parallel \text{Cl}$ на рис. 1.55. В системах $\text{Li, Cs, Ba} \parallel \text{I}$ и $\text{Li, Cs, Ra} \parallel \text{I}$ предложен вариант ликвидуса с выклиниванием соединения $\text{Cs}_2\text{Ba(Ra)I}_4$, а в системах $\text{Li, Cs, Ba} \parallel \text{At}$ и $\text{Li, Cs, Ra} \parallel \text{At}$ вариант ликвидуса с участием соединений $\text{Cs}_2\text{Ba(Ra)At}_4$ в разбиении треугольника (остова) состава (рис. 1.55).

На рис. 1.56 представлены ряды трехкомпонентных систем $\text{Na, K, M}^{\text{II}} \parallel \Gamma$. В горизонтальном ряду $\text{Na, K, M}^{\text{II}} \parallel \text{F}$ первая система $\text{Na, K, Ca} \parallel \text{F}$ разбивается на два симплекса. В ней образуются две эвтектики. В элементах ограничения трехкомпонентных систем

Na, K, Sr||F и Na, K, Ba||F соединения отсутствуют. Поэтому в них образуется одна эвтектика. Вероятность того, что система Na, K, Ra||F будет также эвтектической, высока (рис. 1.56). В горизонтальном ряду Na, K, M^{II}||Cl все системы, кроме Na, K, Ra||Cl исследованы.

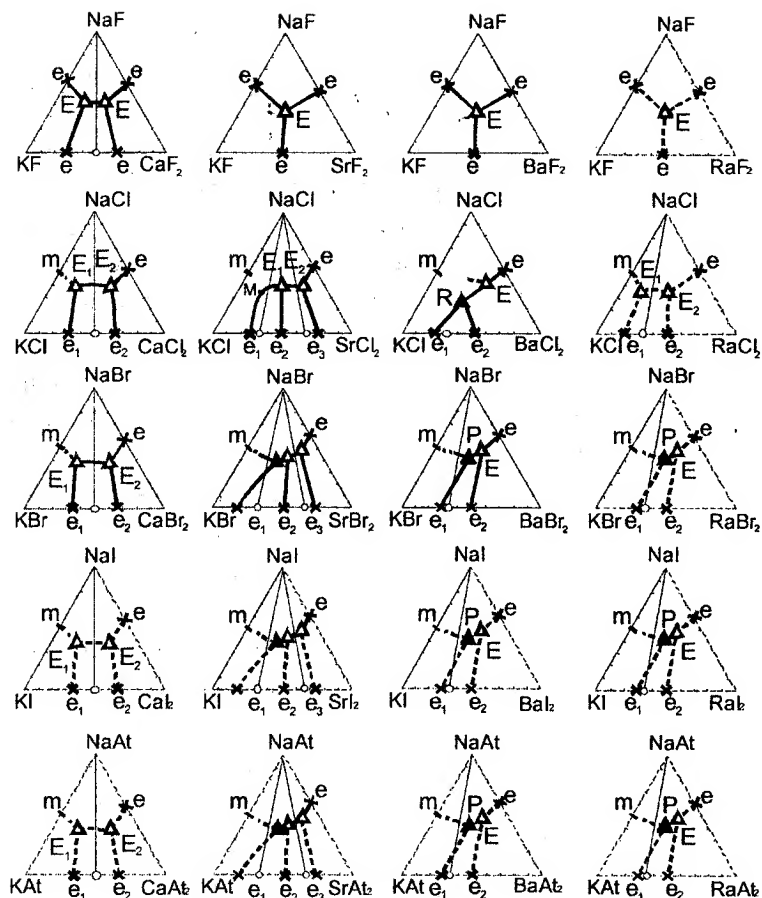


Р и с. 1.55. Ряд трехкомпонентных систем Li, Cs, M^{II} || Г
(M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Г – F, Cl, Br, I, At)

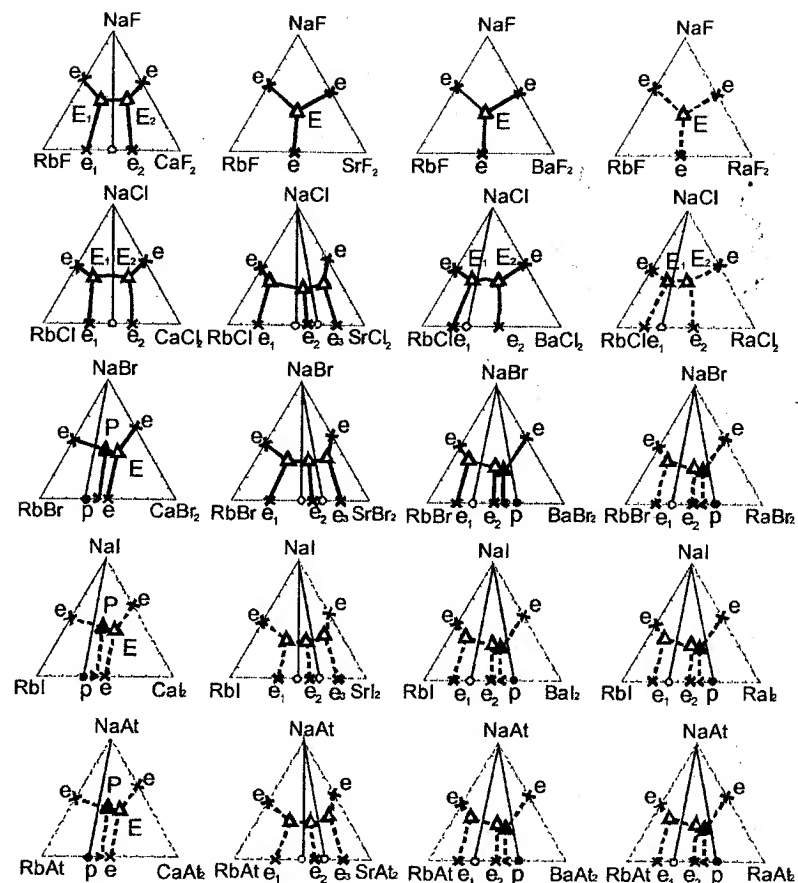
Один из вариантов ликвидуса системы Na, K, Ra||Cl представлен на рис. 1.56, но возможно, что в этой системе будет иметь место выклинивание соединения K₂RaCl₄, аналогично системе Na, K, Ba||Cl. Рассматривая вертикальный ряд Na, K, Ca||Г, можно отметить, что первые три исследованные системы эвтектического типа. Это позволяет провести прогноз ликвидусов неисследованных систем Na, K, Ca||I и Na, K, Ca||At, которые также отнесены к эвтектическому типу (рис. 1.56). В системах Na, K, Sr||I и Na, K, Sr||At присутствуют соединения конгруэнтного плавления K₂SrI(At)₄ и KSr₂I(At)₅, которые разбивают системы на три симплекса (рис. 1.56). По аналогии с исследованной системой Na, K, Sr||Br в этих системах ожидается также образование одной перитектической и двух эвтектических точек (рис. 1.56). В системах Na, K, Ra||Br; Na, K, Ba||I(At) и Na, K, Ra||I(At) прогнозируется образование одной перитектической и одной эвтектической точек (рис. 1.56).

В горизонтальном ряду Na, Rb, M^{II}||F ликвидус систем однотипен, за исключением системы Na, Rb, Ca||F, где присутствует соединение конгруэнтного плавления RbCaF₃. В неисследованной системе Na, Rb, Ra||F в элементах ограничения соединения отсутствуют, в ней прогнозируется образование эвтектики (рис. 1.57). Для прогнозирования ликвидусов неисследованных систем Na, Rb, Sr||I(At) удобно рассматривать вертикальный ряд систем Na, Rb, Sr||Г, так как начиная со второй системы в этом ряду элементы ограничения и характер разбиения систем сходны (рис. 1.57). Аналогично проведен прогноз ликвидусов остальных неисследованных систем (рис. 1.57).

В системе Na, Cs, Ca||F соединение конгруэнтного плавления CsCaF₃ переходит в инконгруэнтное, что приводит к образованию в трехкомпонентной системе перитектической и эвтектической точек (рис. 1.58). В следующей системе Na, Cs, Ca||Cl вертикального ряда Na, Cs, Ca||Г образуется две эвтектики, прогнозируемый ликвидус неисследованных систем данного ряда предлагается сходный, т.е. с образованием двух эвтектик (рис. 1.58).

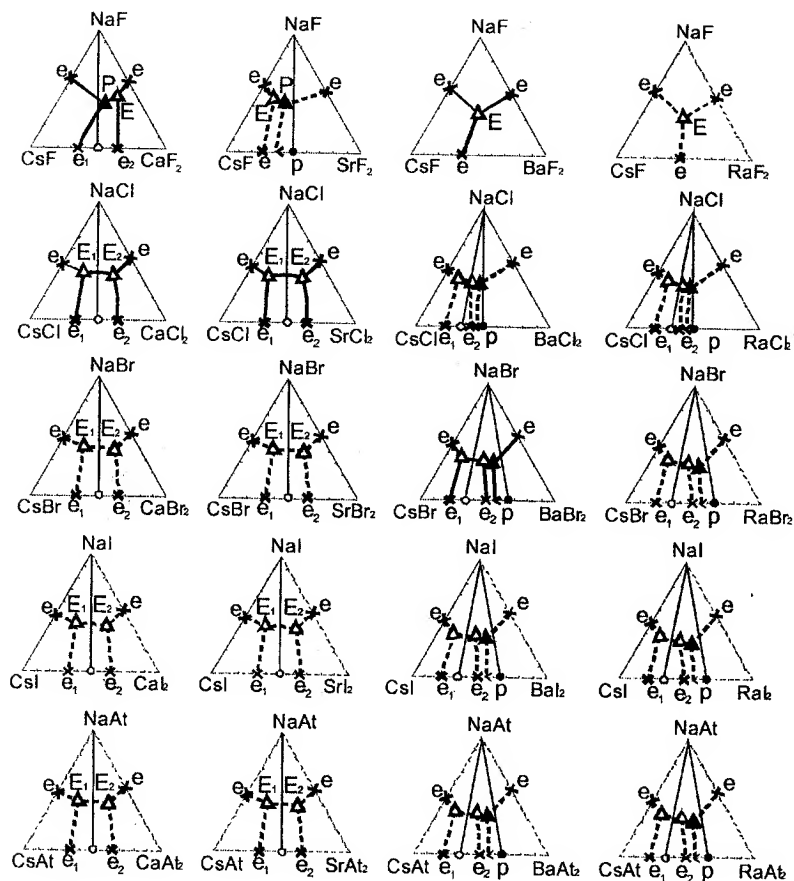


Р и с. 1.56. Ряд трехкомпонентных систем Na, K, $M^{II} \parallel \Gamma$
(M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Γ – F, Cl, Br, I, At)



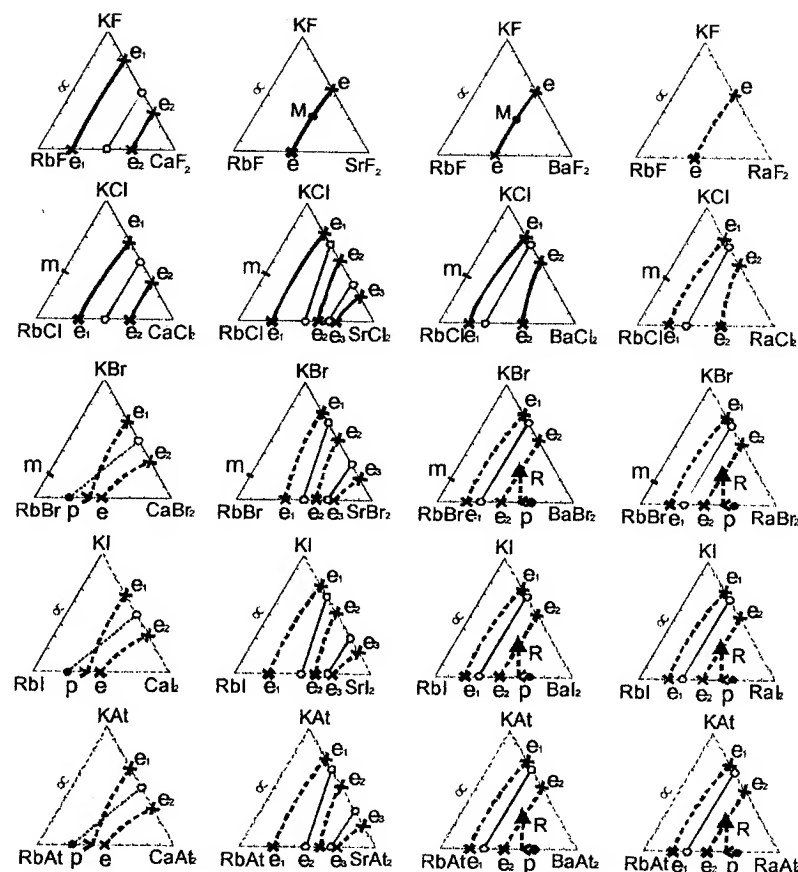
Р и с. 1.57. Ряд трехкомпонентных систем Na, Rb, $M^{II} \parallel \Gamma$
(M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Γ – F, Cl, Br, I, At)

В вертикальном ряду Na, Cs, Sr|| Γ наблюдается аналогичная картина. Все системы вертикальных рядов Na, Cs, Ba|| Γ и Na, Cs, Ra|| Γ , кроме систем Na, Cs, Ba(Ra)||F, сходные по элементам ограничения (рис. 1.58). Поэтому предполагается, что ликвидусы неисследованных систем Na, Cs, Ba(Ra)||Cl, Na, Cs, Ra||Br и Na, Cs, Ba(Ra)||I (At) будут аналогичными ликвидусу системы Na, Cs, Ba||Br (рис. 1.58).



Р и с. 1.58. Ряд трехкомпонентных систем Na, Cs, $M^{II} || \Gamma$
(M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Γ – F, Cl, Br, I, At)

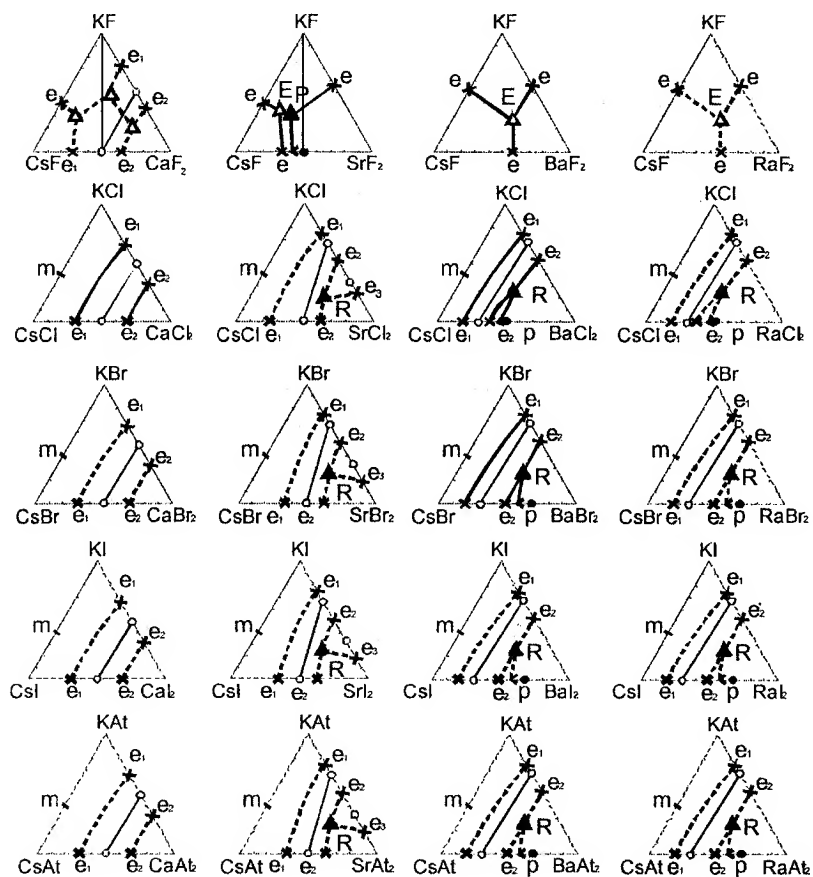
Во всех системах ряда K, Rb, $M^{II} || \Gamma$ присутствуют непрерывные ряды твердых растворов (рис. 1.59). Для систем K, Rb, Ba||Br (I,At) и K, Rb, Ra||Br (I,At) представлен вариант ликвидуса с выклиниванием соединения $RbBa(Ra)_2Br(I,At)_5$, как один из возможных (рис. 1.59).



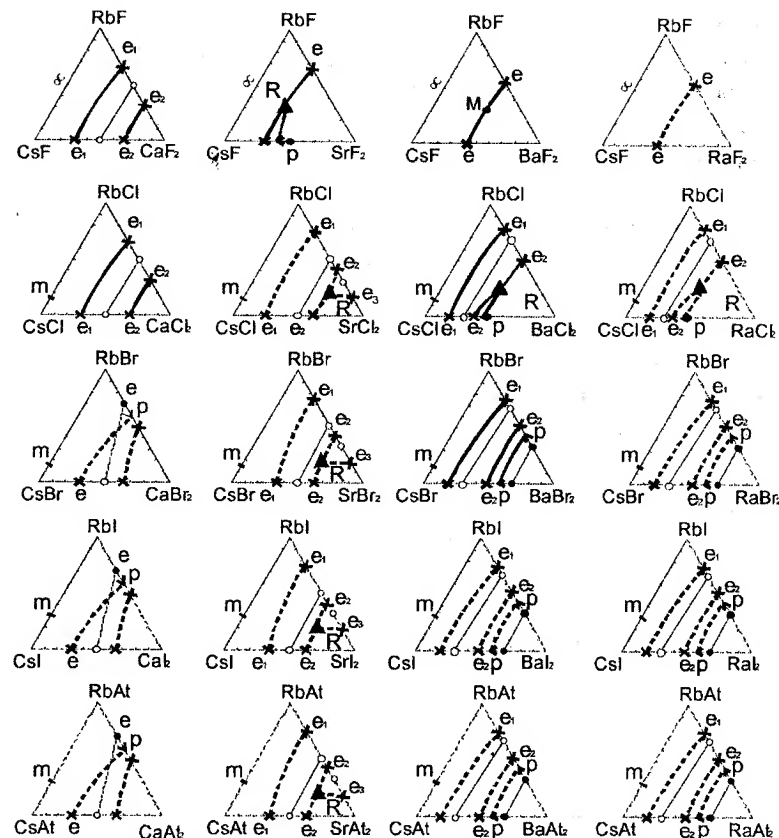
Р и с. 1.59. Ряд трехкомпонентных систем K, Rb, $M^{II} || \Gamma$
(M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Γ – F, Cl, Br, I, At)

Несколько иная картина наблюдается в системах ряда K, Cs, $M^{II} || \Gamma$, которые представлены на рис. 1.60. Системы вертикального ряда K, Cs, Ca|| Γ сходны по элементам ограничения, за исключением системы K, Cs, Ca||F. В неисследованных системах данного ряда прогнозируется образование твердых растворов поясного типа (рис. 1.60). Системы K, Cs, Ba||Cl и K, Cs, Ba||Br исследованы, и в них в одном симплексе образуются НРТР, а в другом – точка

выклинивания. Аналогичный вариант ликвидуса предполагается в неисследованных системах вертикальных рядов $K, Cs, Sr||\Gamma$ и $K, Cs, Ra||\Gamma$ (рис. 160).



Р и с. 1.60. Ряд трехкомпонентных систем $K, Cs, M^{II}||\Gamma$
(M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Γ – F, Cl, Br, I, At)



Р и с. 1.61. Ряд трехкомпонентных систем $Rb, Cs, M^{II}||\Gamma$
(M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Γ – F, Cl, Br, I, At)

В неисследованных системах вертикального ряда $Rb, Cs, Ca||\Gamma$ прогнозируется образование НРТР (рис. 1.61). Прогнозируется что, присутствующие соединения в элементах ограничения систем вертикального ряда $Rb, Cs, Sr||\Gamma$ участвуют в разбиении систем на симплексы, а соединение $RbSr_2\Gamma_5$ не участвует в разбиении систем, т.е. выклинивается (рис. 1.61). Система $Rb, Cs, Ba||Cl$ исследована, в ней в одном симплексе НРТР, в другом – выклинивание соединения $CsBaCl_3$. Ликвидус системы $Rb, Cs, Ra||Cl$ прогнозируется сходный с

системой Rb, Cs, Ba||Cl (рис. 1.61). Ликвидусы систем Rb, Cs, Ba||I (At), Rb, Cs, Ra||Br и Rb, Cs, Ra||I (At) прогнозируются сходными с ликвидусом исследованной системы Rb, Cs, Ba||Br, так как в этих системах наблюдается сходство двухкомпонентных ограничивающих систем (рис. 1.61).

1.3.6. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ВЗАИМНЫЕ СИСТЕМЫ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩМ И ЩЗМ

Среди трехкомпонентных взаимных систем ряда $M^I, M^{II}||F, \Gamma$ (M^I – Li, Na, K, Rb, Cs; M^{II} – Ca, Sr, Ba, Ra; Γ – Cl, Br, I, At) большинство не изучено (рис. 1.62–1.66). Анализ морфологии ликвидусов систем ряда Li, $M^{II}||F, Cl$ позволил судить о влиянии соединений, образующихся в ограничивающих системах, на разбиение трехкомпонентных взаимных систем (см. рис. 1.62).

По исследованиям [39], в системе Li, Ca||F, Cl присутствует соединение инконгруэнтного плавления CaFCl, однако оно не меняет диагональное разбиение системы (рис. 1.62). Соединение конгруэнтного плавления SrFCl приводит к разбиению системы Li, Sr||F, Cl по диагональному типу. Система содержит три симплекса (рис. 1.62) [39]. В системе Li, Ba||F, Cl присутствуют два соединения – инконгруэнтного плавления LiBaF₃ и конгруэнтного плавления BaFCl, данная система содержит четыре симплекса [39]. В неисследованной системе Li, Ra||F, Cl морфология ликвидуса предполагается аналогичной системе Li, Ba||F, Cl, т.е. прогнозируется образование соединений LiRaF₃ и RaFCl и наличие стабильной диагонали LiF–RaFCl (рис. 1.62).

Трехкомпонентные взаимные системы Li, $M^{II}||F, \Gamma$ (Γ – Br, I, At) не исследованы. Характер поведения ликвидусов систем, по мнению авторов, во многом должен определяться характером поведения исследованного ряда Li, $M^{II}||F, Cl$ (рис. 1.62). Несмотря на отсутствие исследований, как по трехкомпонентным взаимным системам, так и по некоторым двухкомпонентным системам, предполагается, что в двухкомпонентных системах $M^{II}||F, \Gamma$ (Γ – Br, I, At) должны образовываться соединения, аналогичные соединениям в ряду $M^{II}||F, Cl$, что, в частности, подтверждается образованием со-

единения BaFBr, существование которого доказано результатами изучения диаграммы состояния системы BaF₂–BaBr₂ [85]. В вертикальном ряду Li, Ca||F, Γ (Γ – Br, I, At) образование соединений на основе галогенидов кальция – CaFBr, CaFI не прогнозируется.

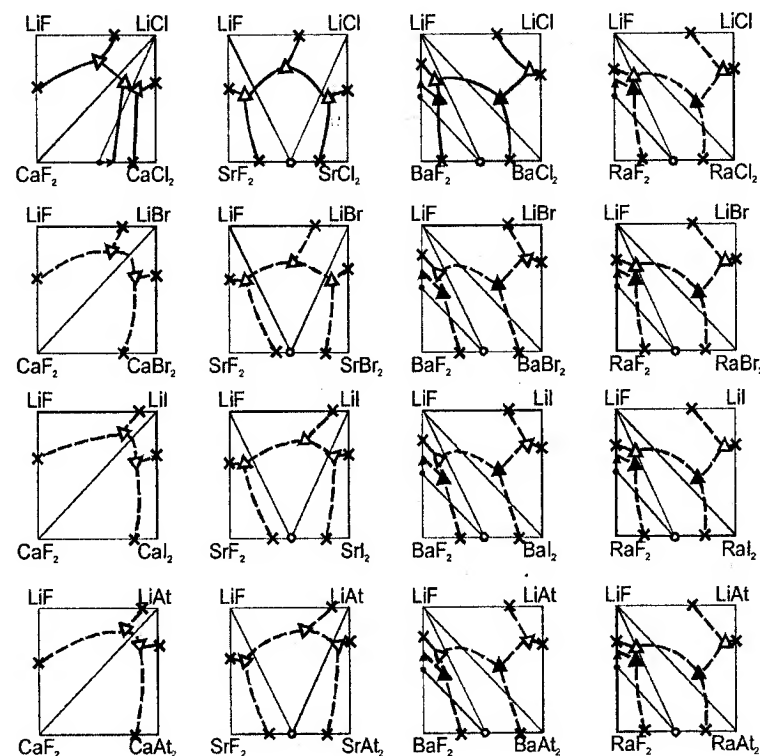


Рис. 1.62. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Li, $M^{II}||F, \Gamma$

В вертикальном ряду Li, Sr||F, Γ (Γ – Br, I, At) прогнозируется, что стабильной диагональю будет LiF–SrF Γ . Морфология ликвидуса ожидается аналогичной системе Li, Sr||F, Cl. Аналогичная картина прогнозируется для вертикального ряда Li, Ba||F, Γ и Li, Ra||F, Γ . Ожидается, что стабильность соединения $M^{II}F\Gamma$ будет падать при замене Br на I(At) вследствие увеличения разницы в температурах плавления фторидов и других галогенидов соответственно, т.е.,

возможно, будет наблюдаться переход от конгруэнтного характера плавления в инконгруэнтный (рис. 1.62).

Прогнозирование ликвидусов массива систем $\text{Na}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{F}, \Gamma$, как и в рассмотренных ранее системах с литием, базируется на изученном ряде систем $\text{Na}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{F}, \text{Cl}$. Влияние соединений галогенидов ЦЗМ в этом массиве несколько меньше, чем в системах с литием, что по прогнозу приводит к диагональному разбиению двух первых систем горизонтальных рядов $\text{Na}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{F}, \Gamma$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Ca}, \text{Sr}$). Предполагается, что поле кристаллизации соединений $\text{M}^{\text{II}}\text{FG}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Ca}, \text{Sr}$) будут меньше, чем у систем литиевого ряда, а поля кристаллизации фторидов натрия и щелочноземельного металла в значительной степени возрастут. В системах с барием и радием прогнозируется диагональный тип разбиения (рис. 1.63).

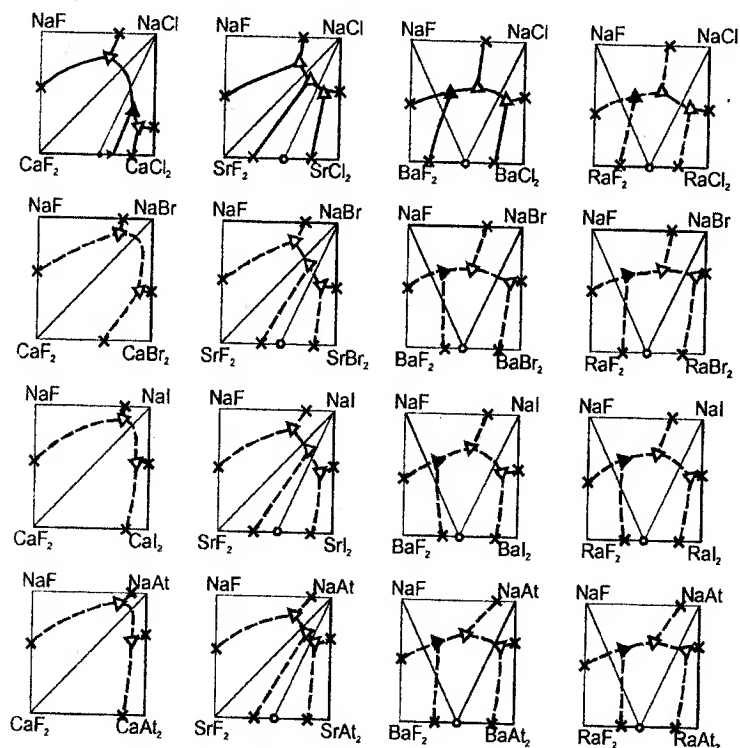


Рис. 1.63. Ряд трехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{F}, \Gamma$

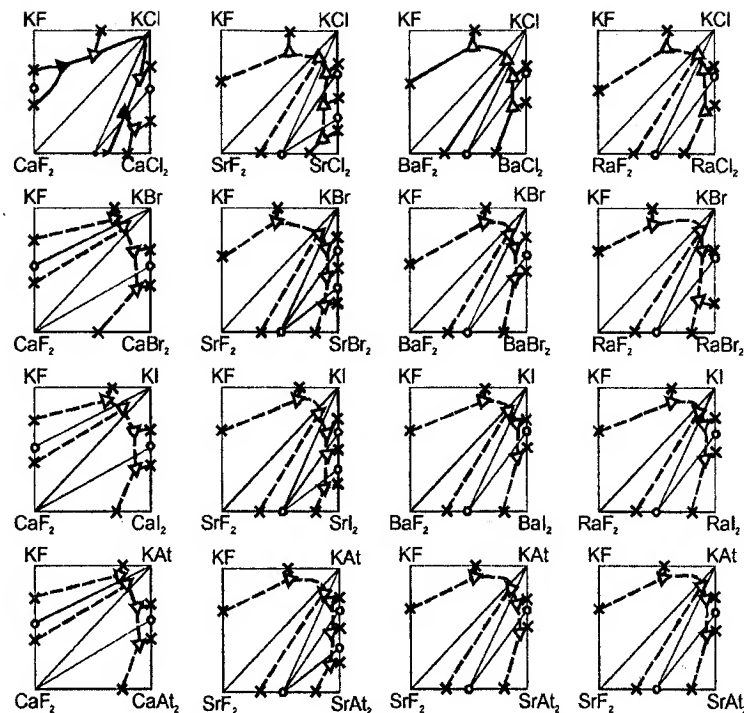
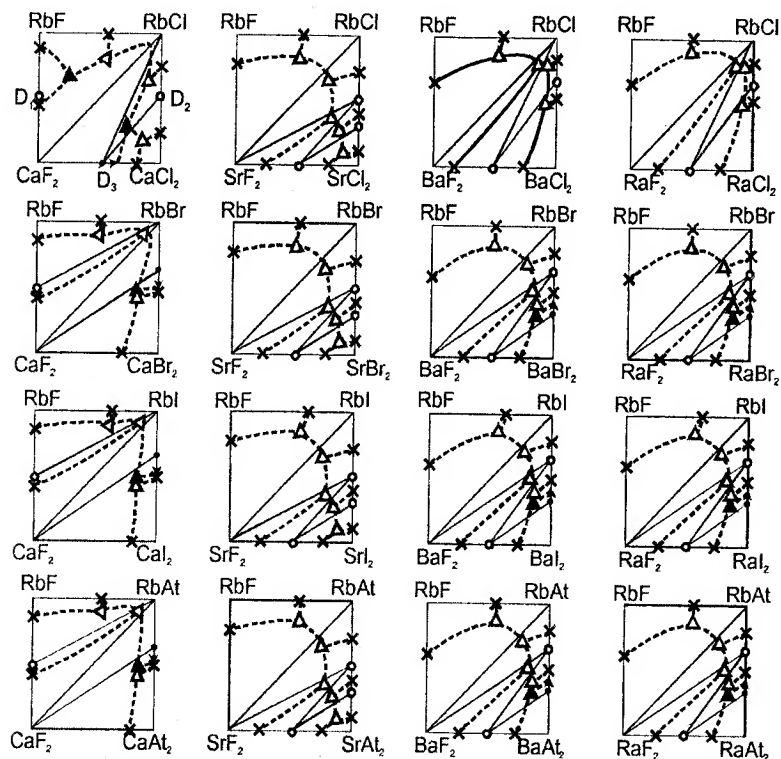


Рис. 1.64. Ряд трехкомпонентных взаимных систем $\text{K}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{F}, \Gamma$

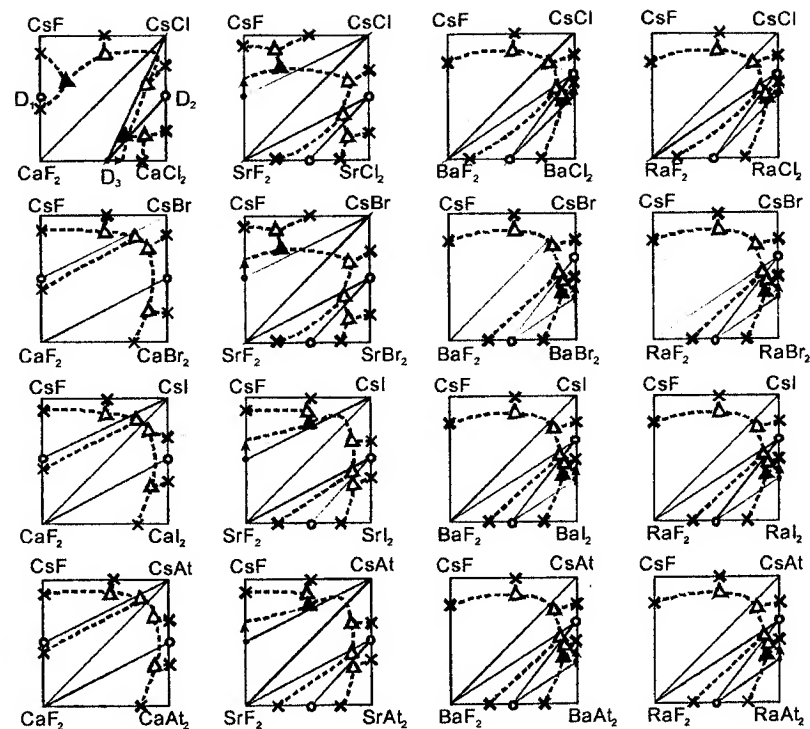
В системах горизонтального ряда $\text{K}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{F}, \text{Cl}$ (см. рис. 1.64) присутствуют соединения $\text{M}^{\text{II}}\text{FCl}$, причем соединение CaFCl инконгруэнтное, а соединения SrFCl и BaFCl конгруэнтные. При построении ликвидусов систем учитывались соединения $\text{M}^{\text{II}}\text{FG}$. По сравнению с системами с литием и стронцием среди исследованных систем устойчиво прослеживается тенденция к переходу всех систем к диагональному типу разбиения и доминирующему влиянию полей кристаллизации фторидов щелочноземельных металлов. Стабильной диагональю во всех системах массива является диагональ $\text{M}^{\text{II}}\text{F}_2\text{-KF}$. Во всех системах разбиение предполагается аналогичное системам $\text{K}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{F}, \text{Cl}$. В системе $\text{K}, \text{Ca}\|\text{F}, \text{Cl}$ присутствующее соединение KCaF_3 , по данным исследования [39] выклинивает-

ся и не участвуют в разбииении. Для систем $K, Ca||F, \Gamma$ в вертикальном ряду приведен вариант ликвидуса, когда соединение $KCaF_3$ не выклинивается (рис. 1.64). Авторы считают должным отметить, что в неисследованных системах с присутствием соединения $KCaF_3$ помимо варианта, обозначенного на рис. 1.64, возможен также вариант выклинивания соединения $KCaF_3$. Авторы также считают, что прогноз без экспериментального подтверждения даст предварительное представление о характере физико-химического взаимодействия в системе.

Наиболее вероятные варианты ликвидусов в рядах систем $Rb, M^{II}||F, \Gamma$ и $Cs, M^{II}||F, \Gamma$ представлены на рис. 1.65 и 1.66.



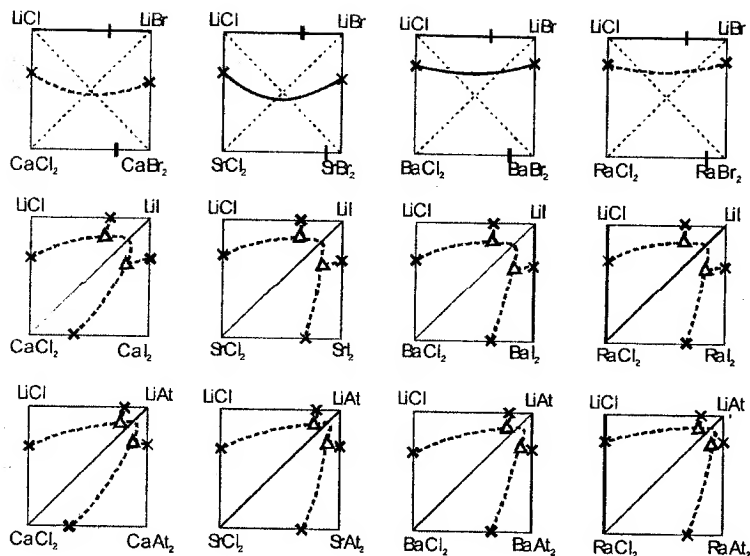
Р и с. 1.65. Ряд трехкомпонентных взаимных систем $Rb, M^{II}||F, \Gamma$



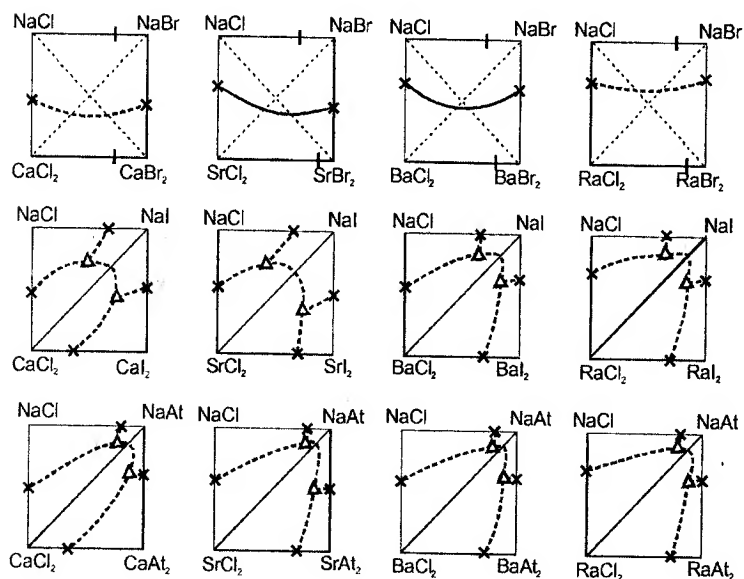
Р и с. 1.66. Ряд трехкомпонентных взаимных систем $Cs, M^{II}||F, \Gamma$

Рассмотрены ряды трехкомпонентных взаимных систем $M, M^{II}||Cl, \Gamma$ (M —Li, Na, K, Rb, Cs; M^{II} —Ca, Sr, Ba, Ra; Γ —Br, I, At). На рис. 1.67 представлены горизонтальные и вертикальные ряды систем $Li, M^{II}||Cl, \Gamma$, где, по данным литературы, исследовано только две системы $Li, Sr||Cl, Br$ и $Li, Ba||Cl, Br$, которые отнесены к обратимо-взаимным системам с образованием твердых растворов. Такой же тип ликвидуса ожидается и в системе $Li, Ra||Cl, Br$ (см. рис. 1.67).

Все системы рядов $Li, M^{II}||Cl, I$ и $Li, M^{II}||Cl, At$ отнесены к необратимо-взаимным эвтектическим системам (рис. 1.67). Аналогичные результаты прогноза получены для вертикальных и горизонтальных рядов систем $Na, M^{II}||Cl, \Gamma$ (рис. 1.68).

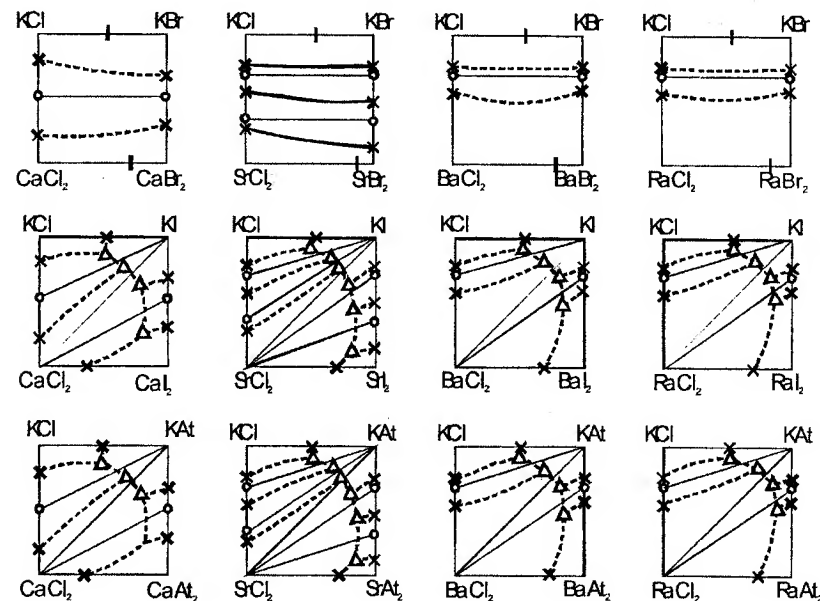


Р и с. 1.67. Ряд трехкомпонентных взаимных систем $\text{Li}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{Cl}, \Gamma$



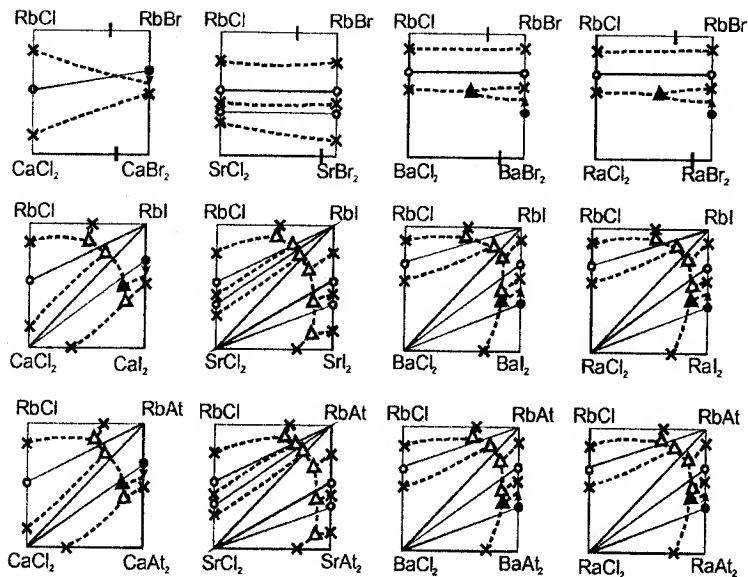
Р и с. 1.68. Ряд трехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{Cl}, \Gamma$

В первом горизонтальном ряду $\text{K}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{Cl}, \text{Br}$ (см. рис. 1.69) во всех неисследованных системах предполагается образование твердых растворов ($\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$; $\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_{2x}\text{Br}_{2-2x}$; $\text{KM}^{\text{II}}\text{Cl}_{3x}\text{Br}_{3-3x}$) в каждом симплексе, на которые разбиваются остовы составов трехкомпонентных взаимных систем. Вариант разбиения и прогноз точек невариантного равновесия в системах рядов $\text{K}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{Cl}, \text{I}$ и $\text{K}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{Cl}, \text{At}$ представлен на рис. 1.69.

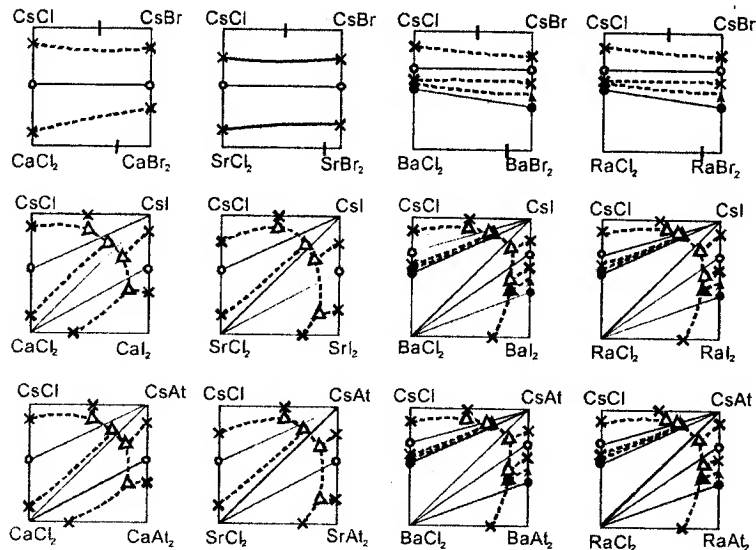


Р и с. 1.69. Ряд трехкомпонентных взаимных систем $\text{K}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{Cl}, \Gamma$

Из вариантов разбиения систем горизонтальных рядов $\text{Rb}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{Cl}, \text{Br}$ и $\text{Cs}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{Cl}, \text{Br}$ на рис. 1.70, 1.71 приведены наиболее вероятные. В остальных рядах систем $\text{Rb}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{Cl}, \text{I}$; $\text{Rb}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{Cl}, \text{At}$ и $\text{Cs}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{Cl}, \text{I}$; $\text{Cs}, \text{M}^{\text{II}}\|\text{Cl}, \text{At}$ прогноз ликвидуса представлен также штриховыми линиями.

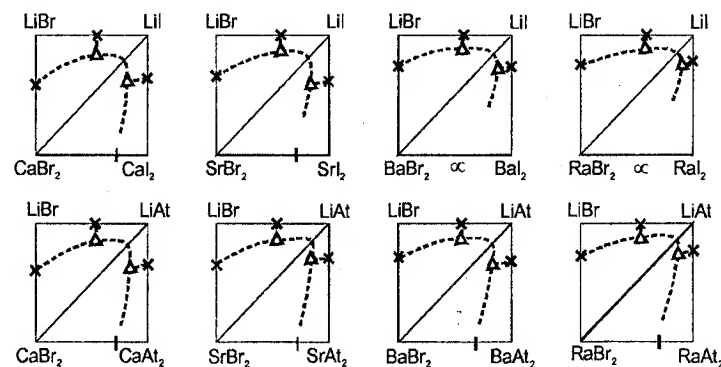


Р и с. 1.70. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Rb, $M^{III}||Cl, \Gamma$

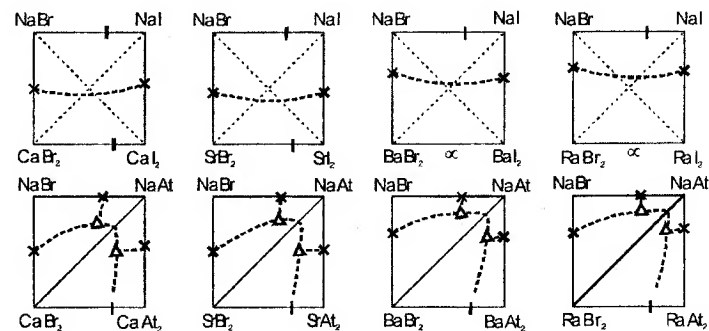


Р и с. 1.71. Ряд трехкомпонентных взаимных систем Cs, $M^{III}||Cl, \Gamma$

Проведен анализ рядов трехкомпонентных взаимных систем $M, M^{II}||Br, \Gamma$ ($M - Li, Na, K, Rb, Cs; M^{II} - Ca, Sr, Ba, Ra; \Gamma - I, At$). Все трехкомпонентные взаимные системы, принадлежащие этим рядам, не исследованы (рис. 1.72 – 1.76). Исходя из анализа имеющихся данных по исследованным двухкомпонентным системам, а также данных прогноза по неисследованным двухкомпонентным системам (системы, содержащие астатиды ЩМ и ЩЗМ, а также галогениды радия) проведен прогноз ликвидусов трехкомпонентных взаимных систем рядов $Li, M^{II}||Br, \Gamma; Na, M^{II}||Br, \Gamma; K, M^{II}||Br, \Gamma; Rb, M^{II}||Br, \Gamma; Cs, M^{II}||Br, \Gamma$. Результаты прогноза показаны штриховой линией на рис. 1.72 – 1.76.



Р и с. 1.72. Ряд трехкомпонентных взаимных систем $Li, M^{II}||Br, \Gamma$



Р и с. 1.73. Ряд трехкомпонентных взаимных систем $Na, M^{II}||Br, \Gamma$

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ

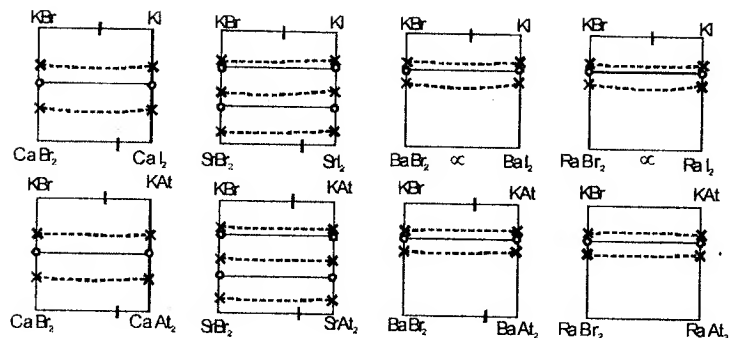
2.1. ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение фазовых равновесий в солевых системах, выявление низкотемпературных областей в системах из трех и более компонентов требует применения современных инструментальных методов: дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа.

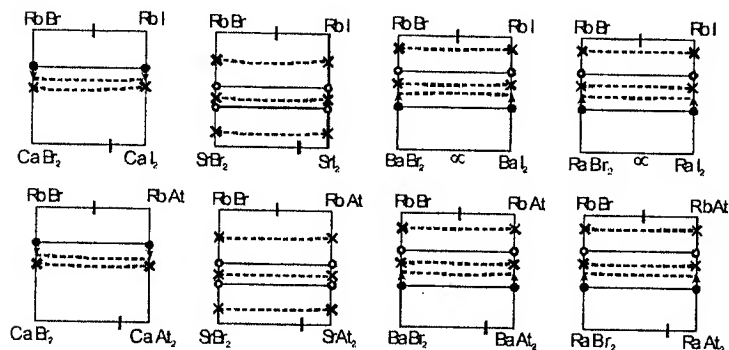
Кривые нагревания и охлаждения образцов снимали на установке ДТА на базе многоточечных автоматических потенциометров КСП-4. В качестве усилителя термо-ЭДС дифференциальной термодатчиков использован фотоусилитель микровольтамперметра Ф-116/1. Термоаналитические исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях (изделия № 108-1, № 108-2, № 108-3 по ГОСТ 13498-68) с использованием платина-платинородиевых термопар, изготовленных из термоэлектродной проволоки ГОСТ 10821-64. Холодные спаи термопар термостатировались при 0 °С в сосудах Дьюара с тающим льдом. Индифферентным веществом служил свежепрокаленный оксид алюминия квалификации «ч.д.а.».

Рентгенофазовый анализ составов проведен на дифрактометре ДРОН-2. Съемка дифрактограмм осуществлялась на излучении CuK_α с никелевым β -фильтром.

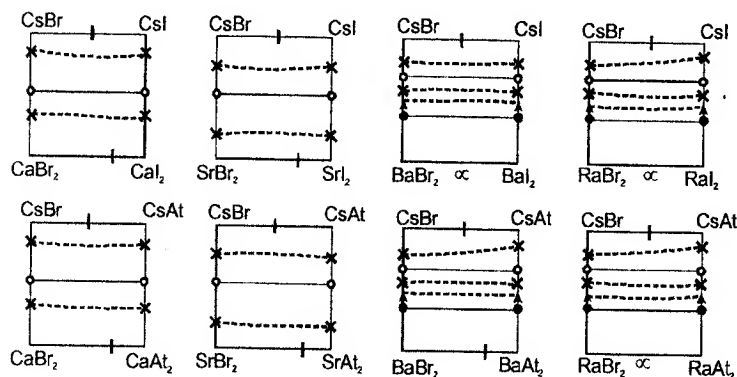
Для эвтектических составов, выявленных в процессе исследования, определяли удельную энтальпию плавления. Для измерения использовали установку ДТА с нижним подводом термопар. Снимали не менее трех кривых охлаждения и нагревания исследуемого эвтектического состава и эталонного вещества. Площади пиков дифференциальных кривых ДТА ограничивали в соответствии с рекомендациями Международного комитета по стандартизации в



Р и с. 1.74. Ряд трехкомпонентных взаимных систем $\text{K}, \text{M}^{\text{II}}/\text{Br}, \Gamma$



Р и с. 1.75. Ряд трехкомпонентных взаимных систем $\text{Rb}, \text{M}^{\text{II}}/\text{Br}, \Gamma$



Р и с. 1.76. Ряд трехкомпонентных взаимных систем $\text{Cs}, \text{M}^{\text{II}}/\text{Br}, \Gamma$

термическом анализе [58]. Расчет удельной энтальпии плавления состава проводили по формуле [59]:

$$\Delta_m H_E = \Delta_m H_{ЭТ} \frac{S_{обр}}{S_{ЭТ}} \frac{T_E}{T_{ЭТ}}, \text{ кДж/кг},$$

где $S_{обр}$ и $S_{ЭТ}$ – площади пиков дифференциальных кривых, отвечающих плавлению эвтектического состава и фазовому переходу эталонного вещества соответственно;

$\Delta_m H_{ЭТ}$ и $\Delta_m H_E$ – удельная энтальпия фазового перехода эталонного вещества, близкого по температуре фазового перехода к исследуемому составу и удельная энтальпия фазового перехода эвтектического состава, кДж/кг;

T_E и $T_{ЭТ}$ – температуры плавления эвтектического состава образца и температура плавления эталона, К.

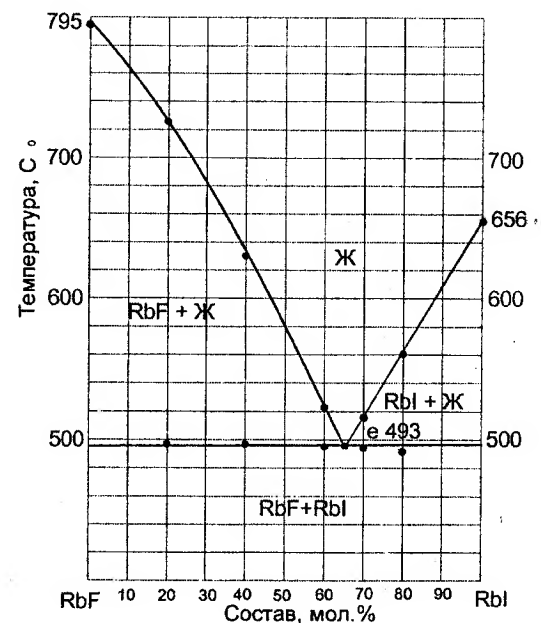
Точность определения удельных энтальпий плавления составляет $\pm 5\%$.

2.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ РЯДА СИСТЕМ, ВХОДЯЩИХ В СИСТЕМУ Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba || F, Cl, Br, I

2.2.1. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Двухкомпонентная система LiBr–NaBr. По данным литературы имеются два варианта диаграмм состояния: одна – с образованием непрерывного ряда твердых растворов между компонентами, другая – эвтектического типа с образованием двух соединений incongruentного плавления LiBr–NaBr и LiBr·2NaBr [36]. Наши исследования позволяют отнести систему LiBr–NaBr к системам с образованием непрерывного ряда твердых растворов с минимумом при 525 °С, 80 мол. % LiBr. Для состава, отвечающего точке минимума (m), определена молярная энтальпия плавления $\Delta_m H(m) = 18,75$ кДж/моль.

Двухкомпонентная система RbF – RbI. Исследована впервые. В результате эксперимента найдена эвтектика: e 493, состава 35 мол. % RbF. Фазовая диаграмма представлена на рис. 2.1.



Р и с. 2.1. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы RbF–RbI

Двухкомпонентная система LiBr – CsBr. Уточнены характеристики точек невариантных равновесий: p 303 °С, 45 мол. % CsBr ($D_{30} - LiCsBr_2$), e 283 °С, 40 мол. % CsBr. Для эвтектического состава определена молярная энтальпия плавления $\Delta_m H(E) = 8,05$ кДж/моль.

Двухкомпонентная система LiBr – BaBr₂. Уточнены характеристики эвтектической точки: e 465 °С, 25 мол. % BaBr₂. Для эвтектического состава определена молярная энтальпия плавления $\Delta_m H(E) = 12,33$ кДж/моль.

Двухкомпонентная система NaBr–RbBr. Уточнены характеристики точки невариантных равновесий: e 519 °С, 56 мол. % RbBr.

В эвтектике кристаллизуются твердые растворы на основе бромидов рубидия и натрия (фазы α или $\text{Na}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Br}$ и β или $\text{Rb}_x\text{Na}_{1-x}\text{Br}$). По отсутствию эвтектической кристаллизации на диаграмме состояния (построенной по кривым охлаждения) у составов, содержащих менее 5 % мол. NaBr , можно предположить, что протяжённость твёрдых растворов составляет не более 5 мол. % NaBr . Растворимость бромида рубидия в бромиде натрия не превышает 1 % мол. Для эвтектического состава определена мольная энтальпия плавления $\Delta_m H (E) = 25,38$ кДж/моль.

Двухкомпонентная система $\text{NaBr}-\text{CsBr}$. Уточнены характеристики точки невариантных равновесий: e 471 °C, 60 мол. % CsBr . Для эвтектического состава определена мольная энтальпия плавления $\Delta_m H (E) = 25,57$ кДж/моль.

Двухкомпонентная система $\text{NaBr}-\text{BaBr}_2$. Уточнены характеристики эвтектики: e 590 °C, 58 мол. % NaBr . Для указанного состава определена мольная энтальпия плавления. $\Delta_m H (E) = 37,35$ кДж/моль.

Двухкомпонентная система $\text{KBr}-\text{CsBr}$. Подтверждено, что система из бромидов калия и цезия относится к системам с образованием твердых растворов. Уточнены характеристики точки минимума: m 584 °C, 65 мол. % CsBr . Образование непрерывных рядов твердых растворов подтверждено РФА [60]. Для невариантного состава, отвечающего точке минимума, определена мольная энтальпия плавления $\Delta_m H (m) = 22,7$ кДж/моль.

Двухкомпонентная система $\text{KBr}-\text{BaBr}_2$ [61]. Уточнен характер диаграммы плавкости. По опубликованным данным в системе образуется соединение конгруэнтного плавления D_{37} ($\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{KBr}$) вследствие чего в ней присутствуют две эвтектические точки. Разность температуры плавления соединения и температуры плавления второй эвтектической точки в ряде исследований составляет 2, 3 и 10 °C соответственно. Данная разность температур сопоставима с погрешностью определения температуры в экспериментальном исследовании. Наши эксперименты показали некоторое расхождение по температуре и характеру плавления соединения D_{37} с данными, опубликованными ранее, что вызвало необходимость повторного исследования этой двухкомпонентной сис-

темы. Из диаграммы состояния системы сделан вывод о том, что по характеру плавления соединение D_{37} конгруэнтное. Ликвидус системы представлен линиями кристаллизации бромида калия, соединения и бромида бария. Определены составы и температуры плавления эвтектик: e_1 602 °C, 49 экв. % KBr ; e_2 620 °C 57 экв. % KBr , D_{37} 623 °C, 50,0 экв. % KBr . Для эвтектических составов определены мольные энтальпии плавления $\Delta_m H (e_1) = 17,75$ кДж/моль; $\Delta_m H (e_2) = 18,73$ кДж/моль.

Двухкомпонентная система $\text{RbF}-\text{SrF}_2$ [62]. Уточнены характеристики точки невариантных равновесий: e 712 при 27 экв. % SrF_2 .

Двухкомпонентная система $\text{CsBr}-\text{BaBr}_2$. Уточнены характеристики точек невариантных равновесий: p 639 °C, 31 (47 мол.) экв. % CsBr ($D_{45} - 2\text{CsBr} \cdot \text{BaBr}_2$), e_1 560 °C, 42 (59 мол.) экв. % CsBr , D_{46} ($2\text{CsBr} \cdot \text{BaBr}_2$) 581 °C, 50 (66,6 мол.) экв. % CsBr , e_2 557 °C, 66 (79,5 мол.) экв. % CsBr . Для эвтектических составов определены мольные энтальпии плавления $\Delta_m H (e_1) = 25,74$ кДж/моль; $\Delta_m H (e_2) = 26,68$ кДж/моль.

2.2.2. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Трехкомпонентная система $\text{LiF}-\text{RbF}-\text{CaF}_2$ [63]. Фазовый комплекс системы представлен на рис. 2.2. Система $\text{LiF}-\text{CaF}_2$ – эвтектического типа. В системах $\text{LiF}-\text{RbF}$ и $\text{RbF}-\text{CaF}_2$ присутствуют соединения инконгруэнтного плавления D_2 (LiRbF_2) и конгруэнтного плавления D_6 (RbCaF_3), которые разбивают систему на три симплекса: $\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{RbCaF}_3$, $\text{LiF}-\text{LiRbF}_2-\text{RbCaF}_3$ и $\text{RbF}-\text{LiRbF}_2-\text{RbCaF}_3$.

Определены характеристики эвтектических точек: E_1 720 при 58,0% (LiF)₂; 9,3 % (RbF)₂; 32,7 % CaF_2 и E_2 464 при 47,5% (LiF)₂; 48,0% (RbF)₂; 4,5 % CaF_2 . Характеристики перитектической точки P_1 не определялись. В системе пять полей кристаллизации: фторида кальция, соединений D_2 (LiRbF_2) и D_6 (RbCaF_3), фторида лития и фторида рубидия.

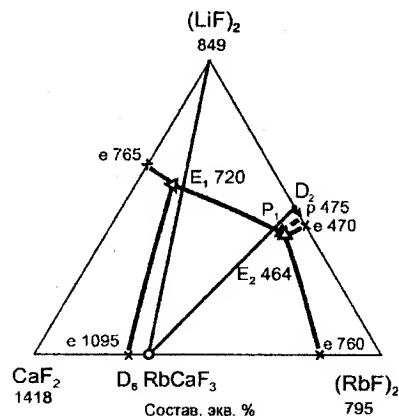
Трехкомпонентная система $\text{LiF}-\text{RbF}-\text{SrF}_2$. Эта система относится к эвтектическому типу. В системе $\text{LiF}-\text{RbF}$ присутствует

соединение инконгруэнтного плавления D_2 LiRbF_2 , которое разбивает систему на два симплекса: $\text{LiF}-\text{SrF}_2-\text{LiRbF}_2$, $\text{LiRbF}_2-\text{RbF}-\text{SrF}_2$.

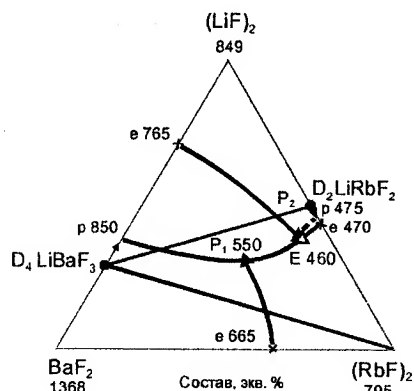
Определены характеристики невариантной точки: E 456 при 49 % $(\text{LiF})_2$; 47 % $(\text{RbF})_2$; 4 % SrF_2 . Характеристики перитектической точки не определялись. В системе четыре поля кристаллизации: фторида стронция, фторида лития и фторида рубидия, соединения D_2 (LiRbF_2).

Трехкомпонентная система $\text{LiF}-\text{RbF}-\text{BaF}_2$. Фазовый комплекс системы показан на рис. 2.3. По характеру элементов ограничения (образования соединений D_2 (LiRbF_2), D_4 (LiBaF_3) в системах $\text{LiF}-\text{RbF}$ и $\text{LiF}-\text{BaF}_2$) можно предположить наличие трех точек невариантного равновесия: эвтектической и двух перитектических. Найдены характеристики эвтектики: E 460 при 49 % $(\text{LiF})_2$; 48 % $(\text{RbF})_2$; 3 % BaF_2 .

В системе пять полей кристаллизации: фторида бария, соединений LiBaF_3 , LiRbF_2 , фторида лития и фторида рубидия.



Р и с. 2.2. Фазовый комплекс системы $\text{LiF}-\text{RbF}-\text{CaF}_2$



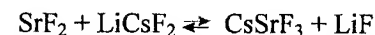
Р и с. 2.3. Фазовый комплекс системы $\text{LiF}-\text{RbF}-\text{BaF}_2$

Трехкомпонентная система $\text{LiF}-\text{CsF}-\text{SrF}_2$. В двухкомпонентных системах ограничения $\text{LiF}-\text{CsF}$ и $\text{CsF}-\text{SrF}_2$ образуются

соединения конгруэнтного D_3 (LiCsF_3) и инконгруэнтного

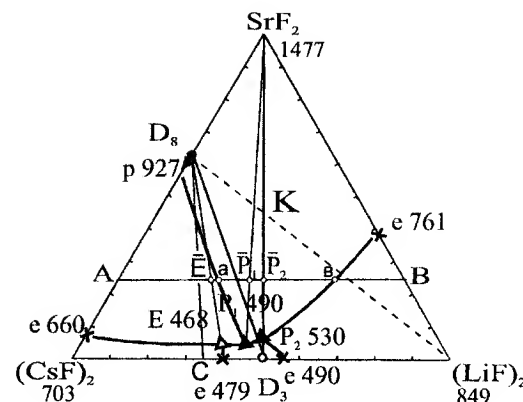
D_8 (CsSrF_3) плавления (рис. 2.4), что обуславливает возможность рассматривать два варианта разбиения системы, в зависимости от стабильности секущих: SrF_2-D_3 или $\text{LiF}-D_8$.

Точке конверсии K (рис. 2.4) соответствует реакция обмена:



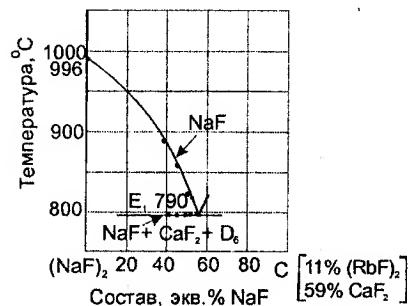
Рентгенофазовый анализ точки конверсии K [64], с учетом отсутствия фазы фторида лития, позволил сделать вывод о том, что стабильной является диагональ SrF_2-D_3 . На основе результатов рентгенофазового анализа система разбивается на три симплекса: $\text{LiF}-\text{LiCsF}_2-\text{SrF}_2$, $\text{SrF}_2-\text{LiCsF}_2-\text{CsSrF}_3$, $\text{CsF}-\text{LiCsF}_2-\text{CsSrF}_3$.

Для исследования системы выбран политермический разрез A [80 % $(\text{CsF})_2 + 20\% \text{SrF}_2$] – B [80 % $(\text{LiF})_2 + 20\% \text{SrF}_2$]. Диаграмма состояния разреза $A-B$ (рис. 2.5) свидетельствует об образовании одной эвтектической точки E 468 и двух перитектических точек P_1 490 и P_2 530. Исследованием разреза, выходящего из полюса соединения D_8 и проходящего через точку пересечения ветвей вторичной и третичной эвтектической кристаллизации (рис. 2.6), найдены характеристики эвтектической точки E 468⁰ при следующем соотношении компонентов: 37 % $(\text{LiF})_2$, 58 % $(\text{CsF})_2$, 5 % SrF_2 . Аналогично определены характеристики перитектик P_1 490 при 41 % $(\text{LiF})_2$, 54 % $(\text{CsF})_2$, 5 % SrF_2 и P_2 530 при 49 % $(\text{LiF})_2$, 43 % $(\text{CsF})_2$, 8 % SrF_2 . В системе пять полей кристаллизации – фторидов стронция, цезия и лития, соединений LiCsF_2 и CsSrF_3 .

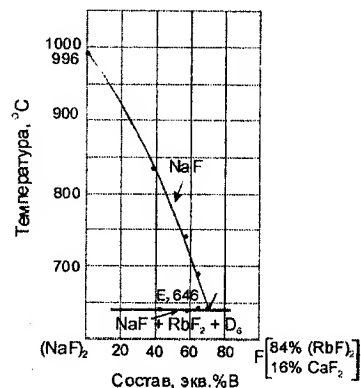


Р и с. 2.4. Фазовый комплекс системы $\text{LiF}-\text{CsF}-\text{SrF}_2$

Трехкомпонентная система NaF-RbF-SrF₂. Исходя из элементов ограничения – эвтектических двухкомпонентных систем, можно заключить, что система NaF-RbF-SrF₂ также эвтектическая. Фазовый комплекс системы представлен на рис. 2.12. Найдены характеристики эвтектической точки: E 618 ° 21 % (NaF)₂, 54 % (RbF)₂, 25 % SrF₂. В системе три поля кристаллизации: – фторидов натрия, рубидия и стронция.

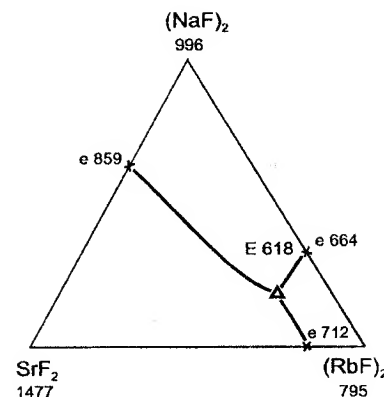


Р и с. 2.10. Политермический разрез NaF – \bar{E}_1 – E_1 системы NaF-RbF-CaF₂

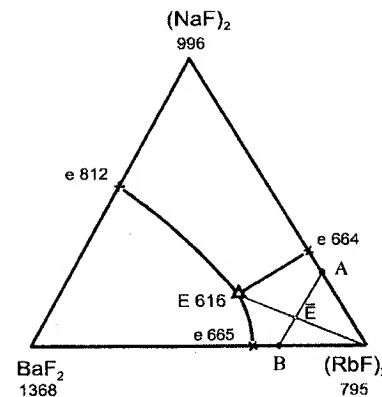


Р и с. 2.11. Политермический разрез NaF – \bar{E}_2 – E_2 системы NaF-RbF-CaF₂

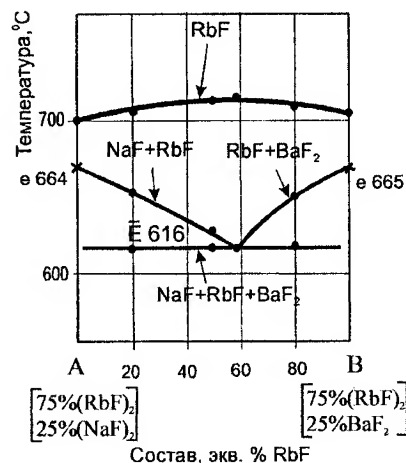
Трехкомпонентная система NaF-RbF-BaF₂. Проекция фазового комплекса этой системы с данными по элементам ограничения представлены на рис. 2.13. Исследуемая трехкомпонентная система – эвтектического типа. Для ее исследования выбран политермический разрез A [25 % BaF₂ + 75 % (RbF)₂] – B [25 % (NaF)₂ + 75% (RbF)₂] (рис. 2.14). Из диаграммы состояния найдено содержание натрия и бария в эвтектике, т.е. проекция \bar{E} эвтектической точки E 616 на разрезе AB. Исследование разреза RbF – \bar{E} 616 (рис. 2.15) позволило определить характеристики эвтектики: E 616 при 20% (NaF)₂, 51% (RbF)₂, 29 % BaF₂. В системе три поля кристаллизации: фторидов бария, натрия и рубидия.



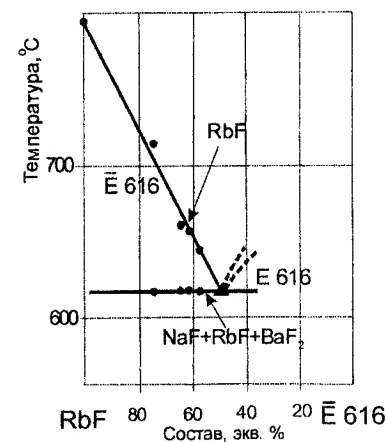
Р и с. 2.12. Фазовый комплекс системы NaF-RbF-SrF₂



Р и с. 2.13. Фазовый комплекс системы NaF-RbF-BaF₂

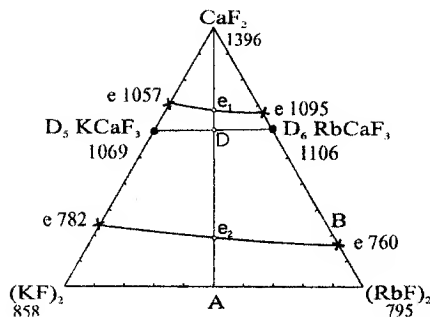


Р и с. 2.14. Политермический разрез A – B системы NaF-RbF-BaF₂

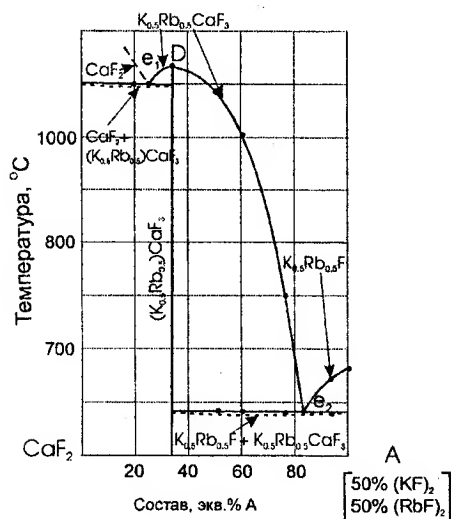


Р и с. 2.15. Политермический разрез RbF – \bar{E} 616 системы NaF-RbF-BaF₂

Трехкомпонентная система KF-RbF-CaF₂ (рис. 2.16). В двойных системах ограничения KF-CaF₂ и RbF-CaF₂ присутствуют соединения конгруэнтного плавления D₅– KCaF₃ и D₆–RbCaF₃. В системе KF-RbF образование непрерывного ряда твердых растворов подтверждает-



Р и с. 2.16. Фазовый комплекс системы KF-RbF-CaF_2



Р и с. 2.17. Политермический разрез $\text{CaF}_2 - \text{A}$ системы KF-RbF-CaF_2

на основе соединений KCaF_3 и RbCaF_3 . В ней проекции политермы кристаллизации присутствуют три поля: CaF_2 , $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F}$ и $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CaF}_3$ ($0 < x < 1$).

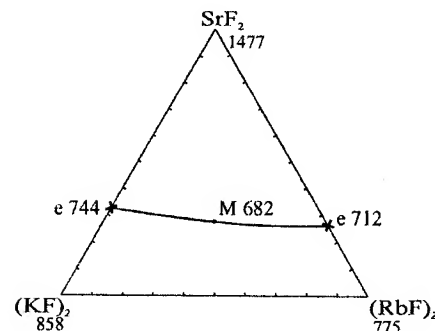
ся подтверждается данными РФА и ранее проведенными исследованиями системы методом ДТА [64].

Исследование методами ДТА и РФА [64] сечения KCaF_3 и RbCaF_3 свидетельствуют об образовании в системе непрерывного ряда твердых растворов $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CaF}_3$ ($0 < x < 1$).

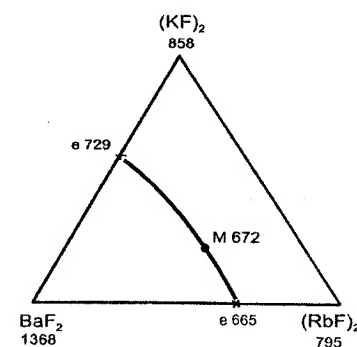
В соответствии с правилами разбиения система KF-RbF-CaF_2 разбивается на два симплекса: $\text{CaF}_2\text{-KCaF}_3\text{-RbCaF}_3$ и $\text{KF-RbF-KCaF}_3\text{-RbCaF}_3$. Для изучения характера взаимодействия компонентов выбран политермический разрез $\text{CaF}_2\text{-A}$ [$50\% (\text{KF})_2 + 50\% (\text{RbF})_2$]. Диаграмма состояния разреза (рис. 2.17) по морфологии ликвидуса аналогична двойным системам KF-CaF_2 и RbF-CaF_2 , что свидетельствует об устойчивости твердых растворов $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F}$ и $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CaF}_3$ ($0 < x < 1$). Тройная система характеризуется образова-

Трехкомпонентная система KF-RbF-SrF_2 . Проекция фазового комплекса представлена на рис. 2.18. Определена температура плавления и состав точки минимума: М 682 при 32,5 % $(\text{KF})_2$, 32,5 % $(\text{RbF})_2$, 35 % SrF_2 . В системе KF-RbF-SrF_2 два поля кристаллизации: SrF_2 и непрерывного ряда твердых растворов на основе фторидов рубидия и калия.

Трехкомпонентная система KF-RbF-BaF_2 . По характеру элементов ограничения данная система (рис. 2.19) относится к системам с образованием непрерывного ряда твердых растворов. Определены характеристики точки минимума: М 672 °С при 26 % $(\text{KF})_2$, 46 % $(\text{RbF})_2$, 38 % BaF_2 . В системе два поля кристаллизации: фторида бария и твердых растворов на основе фторидов калия и рубидия.

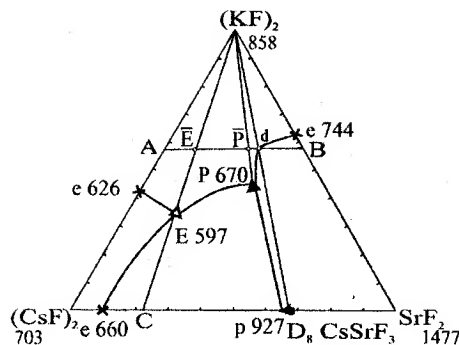


Р и с. 2.18. Фазовый комплекс системы KF-RbF-SrF_2

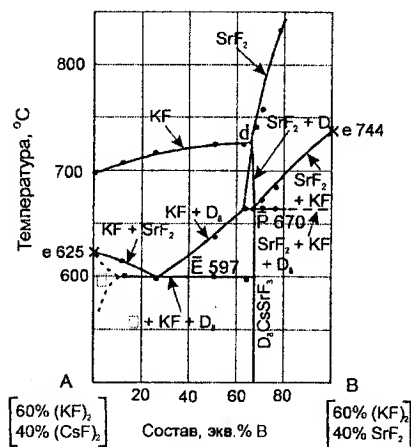


Р и с. 2.19. Фазовый комплекс системы KF-RbF-BaF_2

Трехкомпонентная система KF-CsF-SrF_2 . Двухкомпонентная система CsF-SrF_2 характеризуется образованием двух неинвариантных точек, отвечающих перитектическому (при 927°C) и эвтектическому (при 660°C) превращениям. Две другие системы ограничения эвтектического типа. Фазовый комплекс системы и расположение политермических разрезом представлены на рис. 2.20. Для исследования системы выбран политермический разрез А [$60\% (\text{KF})_2 + 40\% (\text{CsF})_2$] – В [$60\% (\text{KF})_2 + 40\% \text{SrF}_2$].



Р и с. 2.20. Фазовый комплекс системы KF-CsF-SrF₂



Р и с. 2.21. Политермический разрез А – В системы KF-CsF-SrF₂

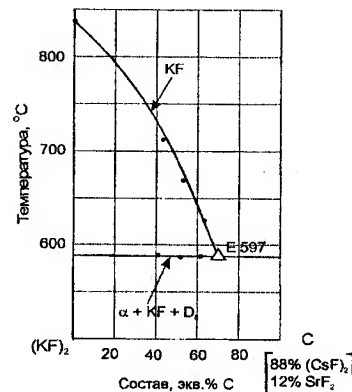
цезия и бария в эвтектике. Исследованием разреза (KF)₂ – К [39% (BaF₂ – 61% (CsF)₂)] (рис. 2.25) определены характеристики эвтектической точки: Е 567 при 28% (KF)₂, 44% (CsF)₂, 28% BaF₂. В системе три поля кристаллизации: фторидов бария, калия и цезия.

Трехкомпонентная система RbF-CsF-SrF₂. В этой системе [62] образуется непрерывный ряд твердых растворов на основе фторидов рубидия и цезия, кроме того, в двухкомпонентной системе CsF-SrF₂ образуется соединение D₈ CsSrF₃ (рис. 2.26). Диаграмма состояния по-

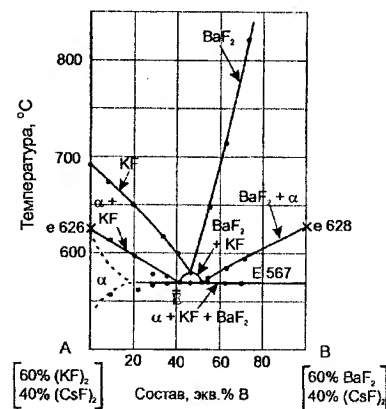
Диаграмма состояния разреза А–В (рис. 2.21) свидетельствует о присутствии двух точек невариантного равновесия – эвтектики Е 597⁰ и перитектики Р 670⁰. Исследованием разреза (KF)₂ – Е – Е 597 (рис. 2.22) и (KF)₂ – Р – Р 670⁰ определены характеристики невариантных точек: Е 597 при 35% (KF)₂, 49% (CsF)₂, 16% SrF₂; Р 670 при 49% (KF)₂, 19% (CsF)₂, 32% SrF₂. В системе KF-CsF-SrF₂ четыре поля кристаллизации: фторидов стронция, калия, цезия и соединения CsSrF₃.

Трехкомпонентная система KF-CsF-BaF₂. Элементы ограничения системы KF-CsF-BaF₂ – эвтектического типа (рис. 2.23). Для исследований выбран политермический разрез А [60% (KF)₂ + 40% (CsF)₂] – В [60% (KF)₂ + 40% BaF₂], из диаграммы состояния которого (рис. 2.24) найдено содержание фторидов

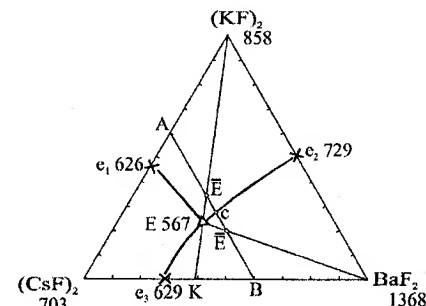
литермического разреза А [70% (RbF)₂ + 30% (SrF)₂] – В [70% (CsF)₂ + 30% SrF₂] (рис. 2.27) свидетельствует о выклинивании соединения CsSrF₃ и образовании точки выклинивания R 653. Исследованием разреза SrF₂ – С [36% (RbF)₂ – 64% (CsF)₂] (рис. 2.28) определены характеристики точки выклинивания R 653 при 30% (RbF)₂, 53% (CsF)₂, 17% SrF₂. В системе три поля кристаллизации: фторида стронция, соединения CsSrF₃ и твердых растворов Rb_xCs_{1-x}F.



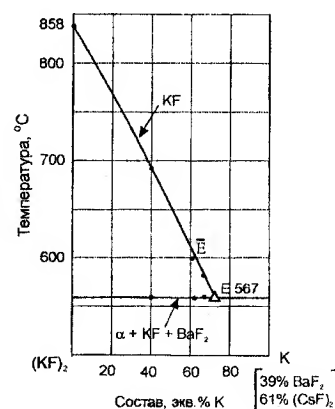
Р и с. 2.22. Политермический разрез (KF)₂-С системы KF-CsF-SrF₂



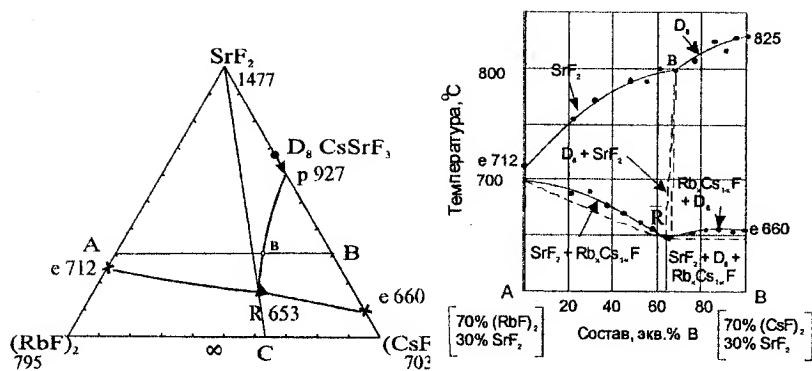
Р и с. 2.24. Политермический разрез А–В системы KF-CsF-BaF₂



Р и с. 2.23. Фазовый комплекс системы KF-CsF-BaF₂



Р и с. 2.25. Политермический разрез (KF)₂ – К системы KF-CsF-BaF₂



2.26. Фазовый комплекс системы RbF-CsF-SrF₂

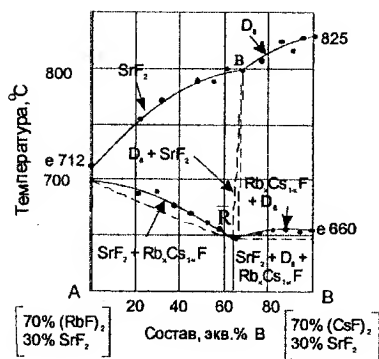
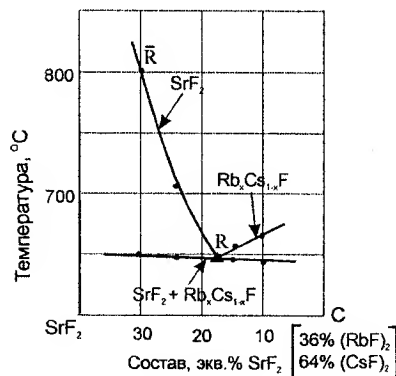
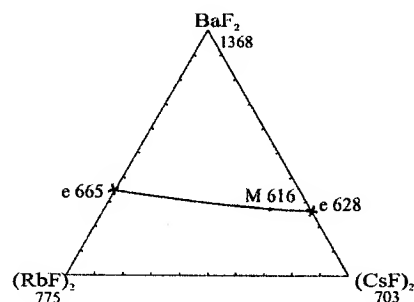


Рис. 2.27. Политермический разрез А-В системы RbF-Cs-SrF₂

Трехкомпонентная система RbF-CsF-BaF₂. Двухкомпонентная система ограничения RbF-CsF характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов Rb_xCs_{1-x}F, что и определяет характер трехкомпонентной системы RbF-CsF-BaF₂ (рис. 2.29). Определен состав, соответствующий точке минимума М 616 при 13 % (RbF)₂, 58%(CsF)₂, 29 % BaF₂. В системе два поля кристаллизации: фторида бария и Rb_xCs_{1-x}F.



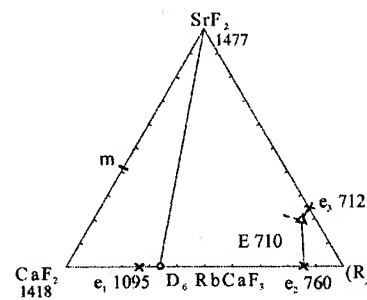
Р и с. 2.28. Политермический разрез SrF₂ - С системы RbF-CsF-SrF₂



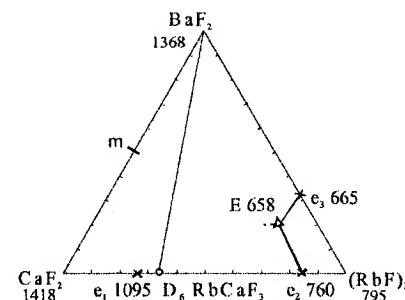
Р и с. 2.29. Фазовый комплекс системы RbF-CsF-BaF₂

Трехкомпонентная система RbF-CaF-SrF₂. Фазовый комплекс системы представлен на рис. 2.30. Найдены две характеристики эвтектической точки: Е 710 при 73% (RbF)₂, 4% CaF₂, 23 % SrF₂. В системе четыре поля кристаллизации: фторидов кальция, стронция и рубидия и соединения RbCaF₃.

Трехкомпонентная система RbF-CaF-BaF₂. Фазовый комплекс этой системы представлен на рис. 2.31. Найдены две характеристики эвтектической точки: Е 658 при 62% (RbF)₂, 8% CaF₂, 30 % BaF₂. Прогноз остальных частей диаграммы представлен пунктиром.



Р и с. 2.30. Фазовый комплекс системы RbF-CaF-SrF₂

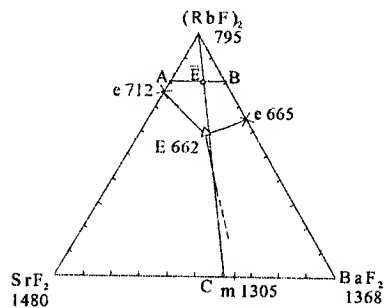


Р и с. 2.31. Фазовый комплекс системы RbF-CaF-BaF₂

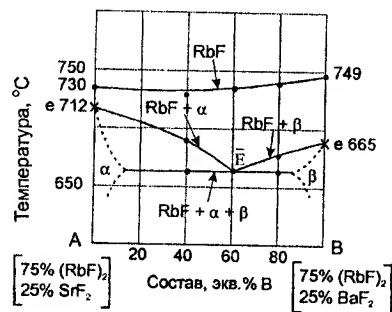
Трехкомпонентная система RbF-SrF-BaF₂. Для исследования системы, фазовый комплекс которой представлен на рис. 2.32, выбран политермический разрез А [75% (RbF)₂ + 25% SrF₂] - В [75 % (RbF)₂ + 25% BaF₂], диаграмма его состояния которого приведена на рис. 2.33. Пересечением ветвей вторичной и третичной кристаллизации определено содержание фторидов стронция и бария в эвтектической точке. Исследованием разреза (RbF)₂ - С [60% (BaF)₂ - 40% SrF₂] (рис. 2.34) найдены характеристики эвтектической точки: Е 662 при 57% (RbF)₂, 17 % SrF₂, 26% BaF₂.

Трехкомпонентная система NaBr-RbBr-BaBr₂ [65]. Фазовый комплекс представлен на рис. 2.35. В ограничивающих элементах тройной системы содержится два соединения D₄₂ - BaBr₂·2RbBr и D₄₁ -

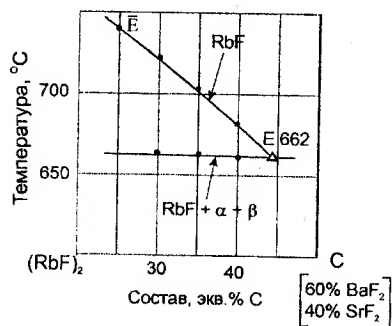
$2\text{BaBr}_2 \cdot \text{RbBr}$, которые разбивают треугольник составов на три подсистемы (три симплекса [66]): $\text{NaBr}-\text{RbBr}-\text{D}_{42}$, $\text{NaBr}-\text{D}_{42}-\text{D}_{41}$ и $\text{NaBr}-\text{D}_{41}-\text{BaBr}_2$. В соответствии с правилом проекционно-термографического метода (ПТГМ) [67–70] для изучения системы выбран разрез АВ (А[60 % NaBr, 40 % RbBr] – В[60 % NaBr, 40 % BaBr_2]). Из диаграммы состояния политермического разреза АВ (рис. 2.36) установлено, что в системе в симплексе $\text{NaBr}-\text{RbBr}-\text{D}_{42}$ образуется тройная эвтектика E_1 , в симплексе $\text{NaBr}-\text{D}_{42}-\text{D}_{41}$ обра-



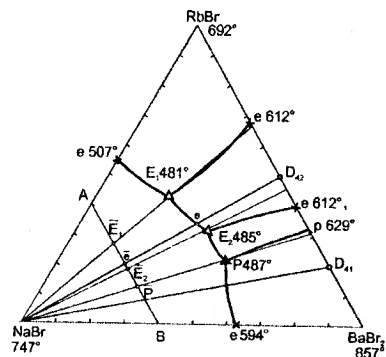
Р и с. 2.32. Фазовый комплекс системы $\text{RbF}-\text{SrF}-\text{BaF}_2$



Р и с. 2.33. Политермический разрез А–В системы $\text{RbF}-\text{SrF}-\text{BaF}_2$

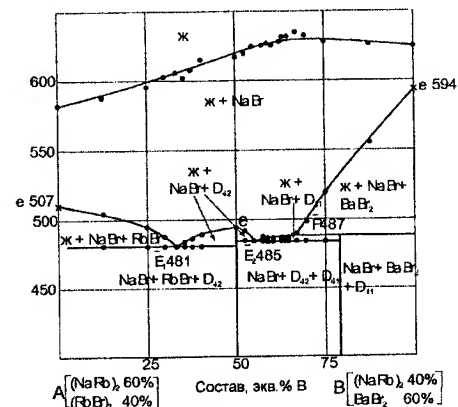


Р и с. 2.34. Политермический разрез $\text{RbF}-\text{C}$ системы $\text{RbF}-\text{SrF}_2-\text{BaF}_2$

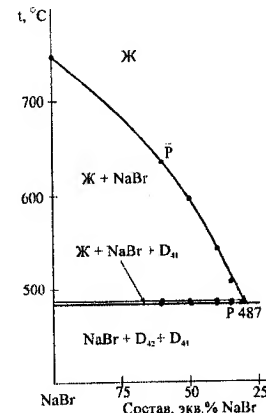


Р и с. 2.35. Концентрационный треугольник трехкомпонентной системы $\text{NaBr}-\text{RbBr}-\text{BaBr}_2$

зуется тройная эвтектика E_2 и тройная перитектика Р. Состав тройных точек невариантных равновесий определен изучением разрезов, $\text{NaBr}-\text{P}_1$, $\text{NaBr}-\text{E}_1$, $\text{NaBr}-\text{E}_2$ (рис. 2.37 – 2.39): E_1 481°C при 40,2 % экв. NaBr; 48,2 % RbBr; 11,6 % BaBr_2 ; E_2 485°C при 36,7 % NaBr; 40,8 % RbBr; 22,5 % BaBr_2 и Р 488°C при 39,3 % NaBr; 29,7 % RbBr; 31,0 % BaBr_2 . Для эвтектических составов, выявленных в процессе исследования, определены молярные энтальпии плавления. $\Delta_m H(E_1) = 21,37$ кДж/моль; $\Delta_m H(E_2) = 26,99$ кДж/моль.

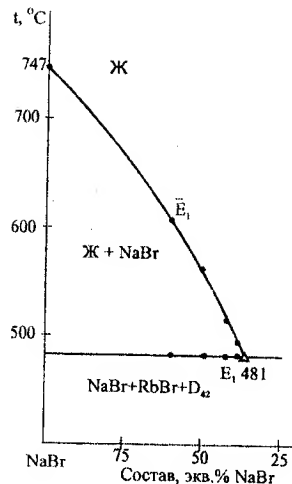


Р и с. 2.36. Диаграмма состояния политермического разреза А–В системы $\text{NaBr}-\text{RbBr}-\text{BaBr}_2$

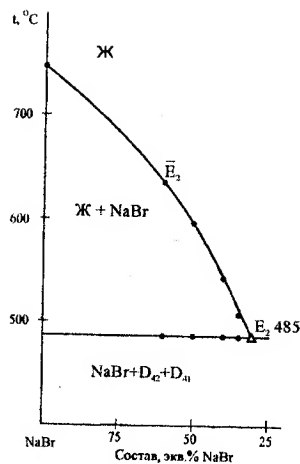


Р и с. 2.37. Диаграмма состояния невариантного разреза $\text{NaBr}-\text{P}-\text{P}$ системы $\text{NaBr}-\text{RbBr}-\text{BaBr}_2$

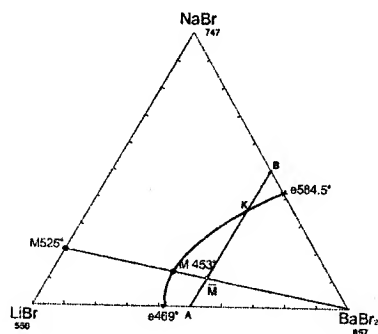
Трехкомпонентная система $\text{LiBr}-\text{NaBr}-\text{BaBr}_2$ [71]. Фазовый комплекс системы $\text{LiBr}-\text{NaBr}-\text{BaBr}_2$ представлен на рис. 2.40. Для изучения фазовых равновесий выбран политермический разрез АВ, диаграмма состояния которого представлена на рис. 2.41. По характеру диаграммы состояния систему можно отнести к системе с образованием непрерывного ряда твердых растворов с наличием минимума. Изучением разреза $\text{BaBr}_2 - \text{M}$ (рис. 2.42), исходящего из вершины BaBr_2 в направлении проекции минимума, найдены характеристики точки минимума: М 453 °С, 12 % экв. NaBr, 50 % экв. LiBr, 38 % экв. BaBr_2 . В системе два поля кристаллизации – твердые растворы и BaBr_2 .



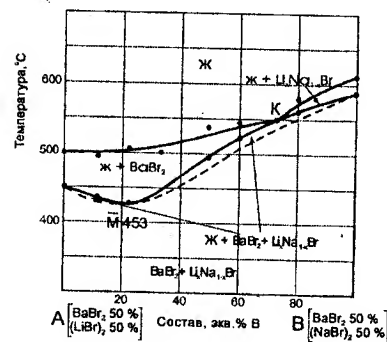
Р и с. 2.38. Диаграмма состояния
инвариантного разреза $\text{NaBr}-\bar{E}_1-E_1$
системы $\text{NaBr}-\text{RbBr}-\text{BaBr}_2$



Р и с. 2.39. Диаграмма состояния
инвариантного разреза $\text{NaBr}-\bar{E}_2-E_2$
системы $\text{NaBr}-\text{RbBr}-\text{BaBr}_2$

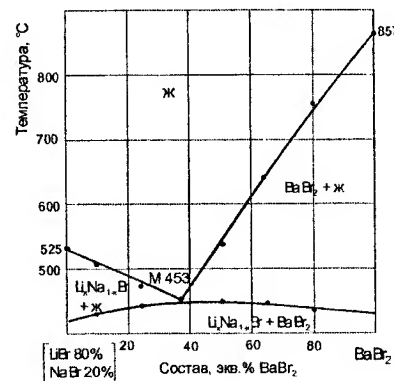


Р и с. 2.40. Концентрационный
треугольник трехкомпонентной
системы $\text{LiBr}-\text{NaBr}-\text{BaBr}_2$

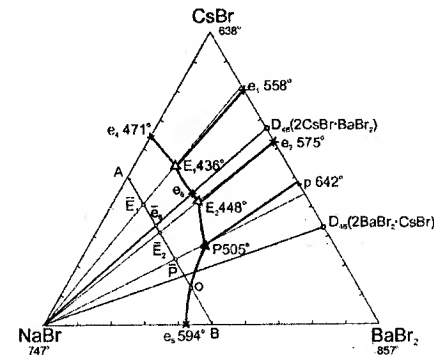


Р и с. 2.41. Диаграмма состояния
политермического разреза АВ
системы $\text{LiBr}-\text{NaBr}-\text{BaBr}_2$

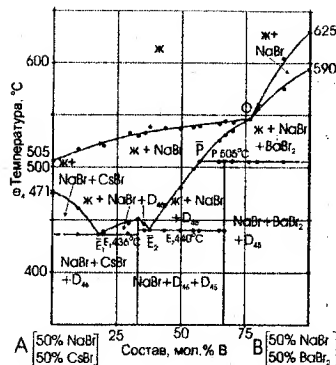
$\text{D}_{46}-2\text{CsBr}\cdot\text{BaBr}_2$ и инконгруэнтного плавления $\text{D}_{45}-\text{CsBr}\cdot\text{BaBr}_2$, которые разбивают трехкомпонентную систему $\text{NaBr}-\text{CsBr}-\text{BaBr}_2$ на три симплекса [66]: $\text{NaBr}-\text{CsBr}-2\text{CsBr}\cdot\text{BaBr}_2$, $\text{NaBr}-2\text{CsBr}\cdot\text{BaBr}_2-\text{CsBr}\cdot\text{BaBr}_2$ и $\text{NaBr}-\text{CsBr}\cdot\text{BaBr}_2-\text{BaBr}_2$. Для исследования системы выбран политермический разрез АВ [50 % $\text{NaBr} + 50\%$ CsBr] – [50% $\text{NaBr} + 50\%$ BaBr_2] (рис. 2.44). Исследование его позволяет определить соотношение бромидов цезия и бария в двух эвтектических и переходной точках системы. Состав тройных точек неинвариантных равновесий определен изучением разрезов $\text{NaBr}-\bar{E}_1-E_1$, $\text{NaBr}-\bar{E}_2-E_2$, $\text{NaBr}-\bar{P}-\text{P}$ (рис. 2.45 – 2.47): E_1 436 °C при 35,5 % NaBr ; 52,5 % CsBr ; 12,0 % BaBr_2 ; E_2 440 °C при 33,5 % NaBr ; 42,1 % CsBr ; 24,4 % BaBr_2 и P 505 °C при 39,0 % NaBr ; 26,8 % CsBr ; 34,2 % BaBr_2 . Для эвтектических составов, выявленных в процессе исследования, определены молярные энтальпии плавления. В качестве эталонного вещества использовали $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, полиморфный переход при 397 °C, $\Delta_m H = 36,83$ кДж/моль [57]. $\Delta_m H(E_1) = 16,25$ кДж/моль; $\Delta_m H(E_2) = 13,81$ кДж/моль.



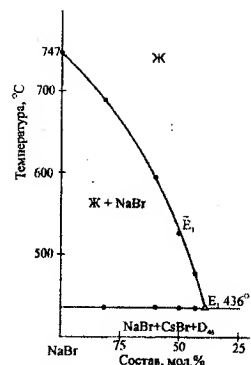
Р и с. 2.42. Диаграмма состояния
политермического разреза BaBr_2-M
системы $\text{LiBr}-\text{NaBr}-\text{BaBr}_2$



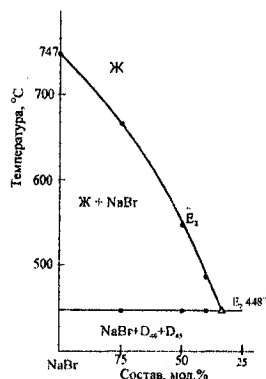
Р и с. 2.43. Концентрационный
треугольник трехкомпонентной
системы $\text{NaBr}-\text{CsBr}-\text{BaBr}_2$



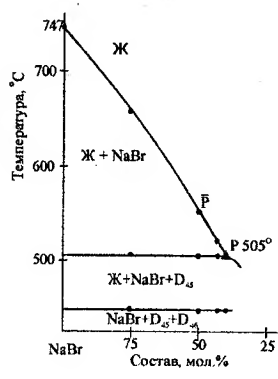
Р и с. 2.44. Диаграмма состояния политермического разреза А – В системы NaBr–CsBr–BaBr₂



Р и с. 2.45. Диаграмма состояния не-вариантного разреза NaBr– \bar{E}_1 – \bar{E}_1 системы NaBr–CsBr–BaBr₂



Р и с. 2.46. Диаграмма состояния невариантного разреза NaBr– \bar{E}_2 – \bar{E}_2 системы NaBr–CsBr–BaBr₂

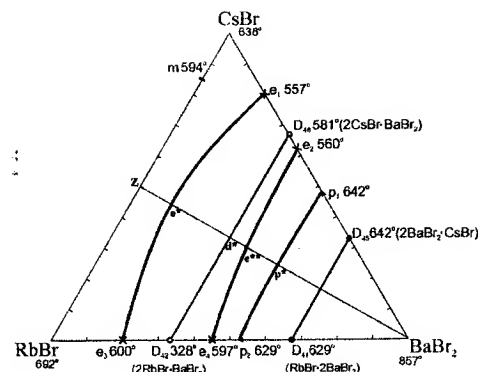


Р и с. 2.47. Диаграмма состояния не-вариантного разреза NaBr– \bar{P} – \bar{P} системы NaBr–CsBr–BaBr₂

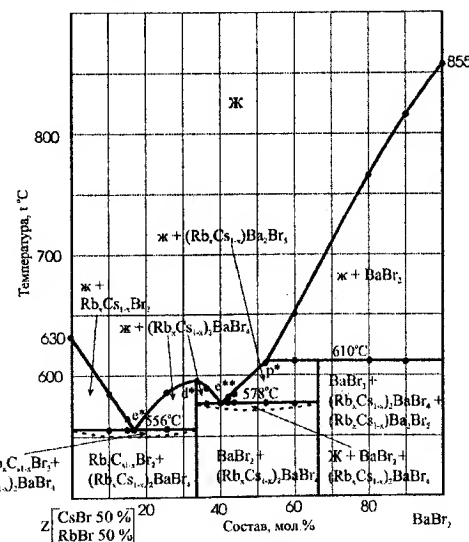
Трехкомпонентная система CsBr–RbBr–BaBr₂. Фазовый комплекс этой системы представлен на рис. 2.48. Две ограничивающие двухкомпонентные системы CsBr–BaBr₂ и RbBr–BaBr₂ эвтектического типа с двумя соединениями (конгруэнтного плавления: D₄₂–2RbBr·BaBr₂, D₄₁–2CsBr·BaBr₂ и инконгруэнтного плавления:

D₄₆–RbBr·2BaBr₂, D₄₅–CsBr·2BaBr₂), а третья ограничивающая двухкомпонентная система CsBr–RbBr с образованием ряда непрерывных твердых растворов. Фазовый комплекс системы CsBr–RbBr–BaBr₂ разбивается на три подсистемы (три симплекса [66]): CsBr–D₄₂–D₄₁–RbBr, D₄₂–D₄₆–D₄₅–D₄₁ и D₄₆–BaBr₂–D₄₅.

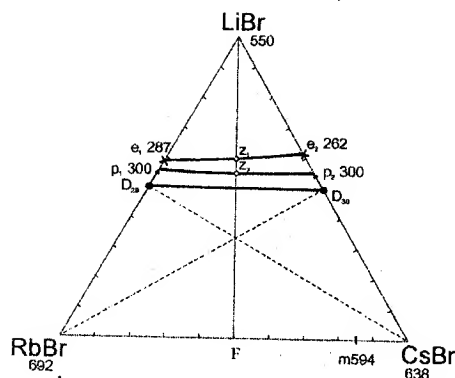
Изучением разреза BaBr₂–Z [50 % RbBr, 50 % CsBr], исходящего из вершины BaBr₂ (рис. 2.49), найдены точки пересечения его с моновариантными кривыми. Точка S₁ (41,5 % CsBr; 41,5 % RbBr; 17,5 % BaBr₂) – точка пересечения моновариантной кривой e₁ – e₃ с разрезом Z – BaBr₂. Точка S₂ (30 % CsBr; 30 % RbBr; 40 % BaBr₂) – точка пересечения моновариантной кривой e₂ – e₄ с разрезом Z – BaBr₂. Точка S₃ (24 % CsBr; 24 % RbBr; 52 % BaBr₂) – точка пересечения моновариантной кривой p₁ – p₂ с разрезом Z – BaBr₂.



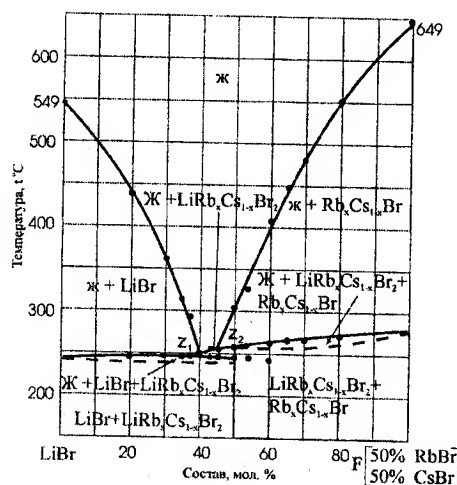
Р и с. 2.48. Концентрационный треугольник трехкомпонентной системы CsBr–RbBr–BaBr₂



Р и с. 2.49. Диаграмма состояния политермического разреза BaBr₂–Z системы CsBr–RbBr–BaBr₂



Р и с. 2.50. Концентрационный треугольник трехкомпонентной системы LiBr–CsBr–RbBr



Р и с. 2.51. Диаграмма состояния политермического разреза LiBr–F системы LiBr–CsBr–RbBr

реза LiBr–F [50 % RbBr; 50 % CsBr], исходящего из вершины LiBr (рис. 2.51) найдены точки пересечения его с моновариантными кривыми. Точка Z_1 (20,0 % CsBr; 20,0 % RbBr; 60,0 % LiBr) – точка

Трехкомпонентная система LiBr–CsBr–RbBr.

Проекция фазового комплекса системы LiBr–CsBr–RbBr с данными по элементам ограничения представлена на рис. 2.50. Две ограничивающие двухкомпонентные системы LiBr–CsBr и LiBr–RbBr эвтектического типа с образованием соединений инконгруэнтного плавления. В системе LiBr–CsBr D_{30} –LiBr–CsBr, в системе LiBr–RbBr D_{29} –LiBr–RbBr.

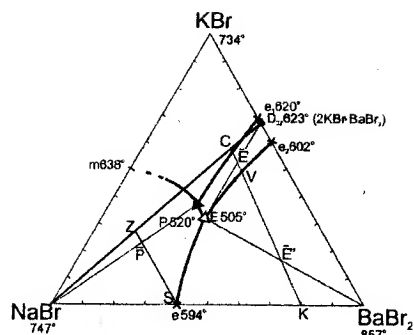
Система CsBr–RbBr характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов. Существуют различные варианты разбиения фазового комплекса системы на симплексы [66]. В первом варианте система разбивается на три симплекса LiBr– D_{29} – D_{30} ,

D_{29} – D_{30} –RbBr, D_{29} –CsBr–RbBr. Второй вариант: LiBr– D_{29} – D_{30} , D_{30} – D_{29} –CsBr, D_5 –RbBr–CsBr. Изучением раз-

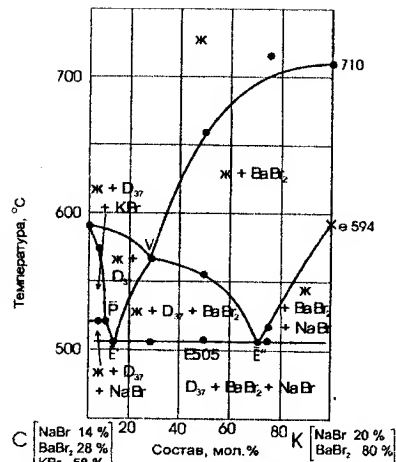
пересечения моновариантной кривой $e_1 - e_2$ с разрезом LiBr – F. Точка Z_2 (22,5 % CsBr; 22,5 % RbBr; 55,0 % LiBr) – точка пересечения моновариантной кривой $p_1 - p_2$ с разрезом LiBr – F.

Трехкомпонентная система NaBr–KBr–BaBr₂. Проекция фазового комплекса системы NaBr–KBr–BaBr₂ представлена на рис. 2.52. Две ограничивающие двухкомпонентные системы NaBr–BaBr₂ и KBr–BaBr₂ эвтектического типа. В системе KBr–BaBr₂ образуется соединение конгруэнтного плавления D_{37} –K₂BaBr₄. В системе NaBr–KBr образуются непрерывные ряды твердых растворов. Фазовый комплекс системы NaBr–KBr–BaBr₂ разбивается на два симплекса [66]: NaBr–BaBr₂– D_{37} и D_{37} –KBr–NaBr. Для изучения системы в соответствии с правилом проекционно-термографического метода (ПТТМ) [67–70] выбраны политермические разрезы C – K (C[14 % NaBr; 58 % KBr; 28 % BaBr₂] – K[20 % NaBr; 80 % BaBr₂]) (рис. 2.53) и Z – S (Z[60 % NaBr; 40 % BaBr₂] – S[60 % NaBr; 27 % KBr; 13 % BaBr₂]) (рис. 2.54) в симплексе NaBr–BaBr₂– D_{37} . Изучением разреза доказано, что в этом симплексе образуется тройная эвтектическая и перетектическая точки. Определены направления на тройную эвтектическую точку. Найдены характеристики (координата и температура плавления) тройной эвтектической точки: E 505 °C при 36 % NaBr, 30,7 % KBr, 33,3 % BaBr₂. Для эвтектического состава, выявленного в процессе исследования, определена мольная энтальпия плавления. $\Delta_m H(E) = 23,43$ кДж/моль.

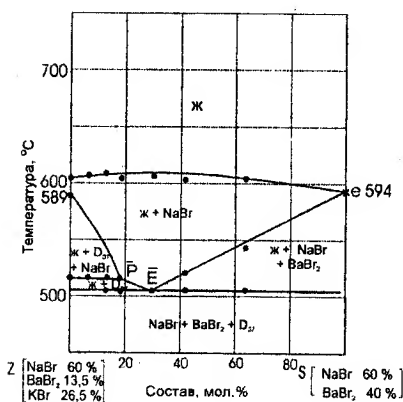
Трехкомпонентная система NaBr–KBr–RbBr. Фазовый комплекс системы NaBr–KBr–RbBr с элементами ограничения представлен на рис. 2.55. Ограничивающие двухкомпонентные системы NaBr–KBr и KBr–RbBr относятся к системам с образованием непрерывных рядов твердых растворов с минимумом. Система NaBr – RbBr эвтектического типа. В системе NaBr–KBr–RbBr образуются непрерывные ряды твердых растворов.



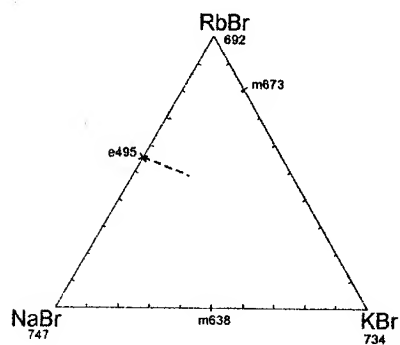
Р и с. 2.52. Концентрационный треугольник трехкомпонентной системы NaBr-KBr-BaBr₂



Р и с. 2.53. Диаграмма состояния политермического разреза C-K системы NaBr-KBr-BaBr₂



Р и с. 2.54. Диаграмма состояния политермического разреза Z-S системы NaBr-KBr-BaBr₂



Р и с. 2.55. Концентрационный треугольник системы NaBr-KBr-RbBr

Трехкомпонентная система NaBr-KBr-CsBr. Треугольник составов трехкомпонентной системы NaBr-KBr-CsBr представлен на рис. 2.56. По характеру морфологии ликвидуса данную систему следует отнести к системам переходного типа от эвтектики к ми-

нимуму. На основании анализа политермического разреза A-B (рис. 2.57) можно сделать вывод о наличии двух моновариантных кривых, выходящих из тройной эвтектики в направлении m 638 и m 564, которые предположительно распадаются. В системе моновариантная кривая e 460 – E 452 не распадается. В солидусе фиксируются термоэффекты при постоянной температуре, характерные для эвтектической кристаллизации. Изучением политермического разреза KBr-C (рис. 2.58) определены характеристики эвтектики: E 452°C, 20% KBr, 48 % CsBr, 32 % NaBr.

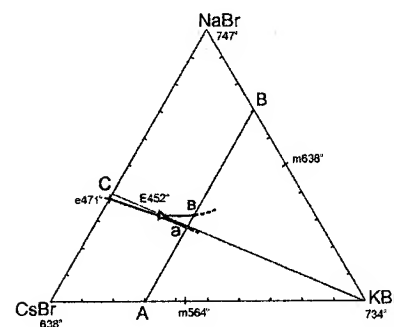


Рис. 2.56. Концентрационный треугольник системы NaBr-KBr-CsBr

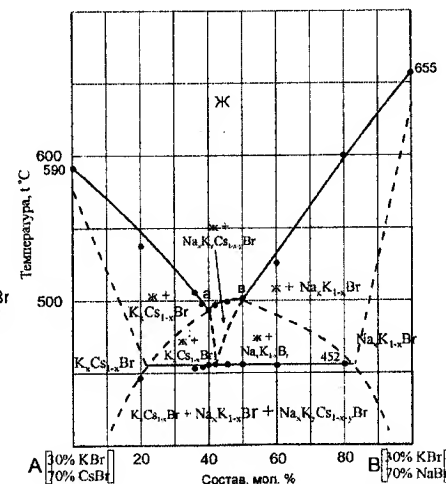
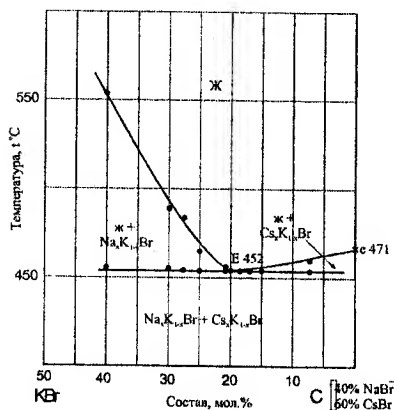


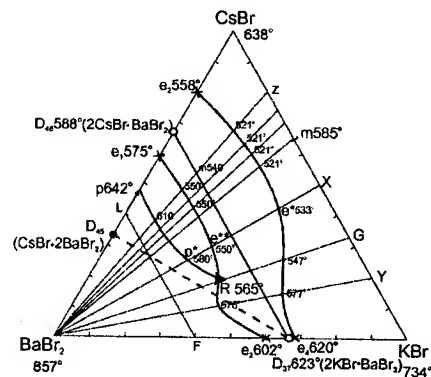
Рис. 2.57. Диаграмма состояния политермического разреза A-B системы NaBr-KBr-CsBr

Трехкомпонентная система CsBr-KBr-BaBr₂. Треугольник составов трехкомпонентной системы KBr-CsBr-BaBr₂ представлен на рис. 2.59. Ограничивающие двухкомпонентные системы KBr-BaBr₂ и CsBr-BaBr₂ – эвтектического типа. Система CsBr-BaBr₂ содержит два соединения: D₄₆-BaBr₂·2CsBr (конгруэнтного плавления) и D₄₅-2BaBr₂·CsBr (инконгруэнтного плавления). В системе KBr-BaBr₂ образуется соединение 2KBr·BaBr₂ (D₃₇), которое по характеру

плавления является промежуточным между конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимся. В трехкомпонентной системе $\text{KBr}-\text{CsBr}-\text{BaBr}_2$ имеется единственный вариант разбиения ее на симплексы [66]: $\text{KBr}-\text{D}_{37}-\text{D}_{46}-\text{CsBr}$, $\text{D}_{37}-\text{D}_{45}-\text{D}_{46}$ и $\text{D}_{45}-\text{D}_{37}-\text{BaBr}_2$. В соответствии с правилом проекционно-термографического метода (ПТГМ) [67–70] для изучения системы выбрано несколько разрезов.



Р и с. 2.58. Диаграмма состояния политермического разреза $\text{KBr}-\text{CsBr}$ системы $\text{NaBr}-\text{KBr}-\text{CsBr}$

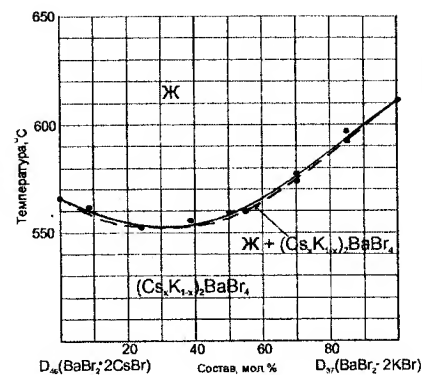


Р и с. 2.59. Концентрационный треугольник трехкомпонентной системы $\text{KBr}-\text{CsBr}-\text{BaBr}_2$

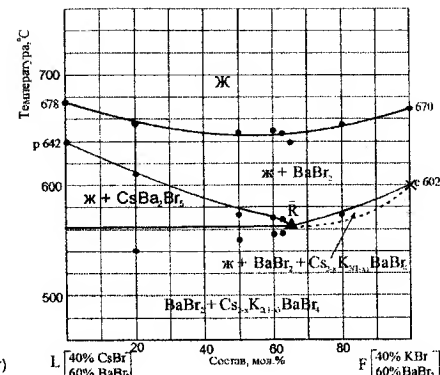
Исследован разрез $\text{D}_{46}-\text{D}_{37}$ ($\text{D}_{46}-\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{CsBr}$ (33,3 % BaBr_2 ; 66,6 % CsBr), $\text{D}_{37}-$ (33,3 % BaBr_2 ; 66,6 % KBr)), являющийся псевдодвойной системой, образованной двумя соединениями (см. рис. 2.60). Исследованием этого разреза доказано, что в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов «поясного» типа с минимумом 552 °С.

Исследованием разреза $\text{L}-\text{F}$ (L [60% BaBr_2 ; 40% CsBr] – F [60% BaBr_2 ; 40% KBr]) также доказано, что в трехкомпонентной системе $\text{KBr}-\text{CsBr}-\text{BaBr}_2$ образуются твердые растворы и найдено направление на точку выклинивания R (см. рис. 2.61).

Исследованием дополнительного разреза BaBr_2-G (35 % CsBr ; 65 % KBr) найдена точка выклинивания R : 565 °С, мол.% BaBr_2 ; мол.% KBr ; мол.% CsBr (см. рис. 2.62).



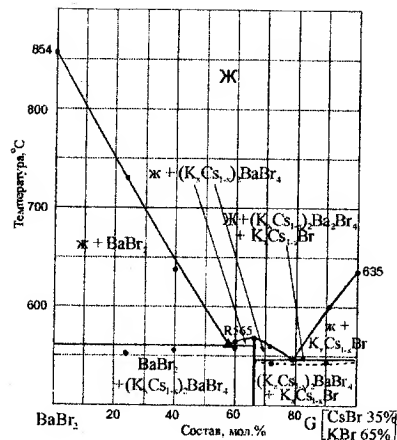
Р и с. 2.60. Диаграмма состояния политермического разреза $\text{D}_{46}-\text{D}_{37}$ системы $\text{KBr}-\text{CsBr}-\text{BaBr}_2$



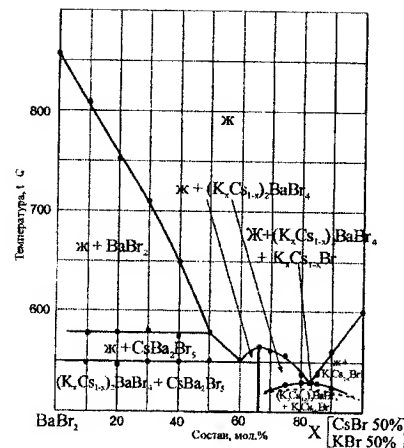
Р и с. 2.61. Диаграмма состояния политермического разреза $\text{L}-\text{F}$ системы $\text{KBr}-\text{CsBr}-\text{BaBr}_2$

Исследованием разреза BaBr_2-X (50 % CsBr , 50 % KBr), исходящего из вершины BaBr_2 треугольника составов трехкомпонентной системы $\text{KBr}-\text{CsBr}-\text{BaBr}_2$ найдены точки пересечения этого разреза с моновариантными кривыми (см. рис. 2.63). Точка e^* (41,25 % CsBr ; 41,25 % KBr ; 17,5 % BaBr_2) на политермическом разрезе BaBr_2-X (см. рис. 2.63) соответствует точке пересечения разреза BaBr_2-X с моновариантной кривой e_2-e_4 на треугольнике составов (см. рис. 2.59), точка e^{**} (30 % CsBr ; 30 % KBr ; 40 % BaBr_2) на политермическом разрезе BaBr_2-X (см. рис. 2.63) соответствует точке пересечения разреза BaBr_2-X с моновариантной кривой e_1-e_3 на треугольнике составов (см. рис. 2.59). Точка p^* (25 % CsBr ; 25 % KBr ; 50 % BaBr_2) на политермическом разрезе BaBr_2-X (см. рис. 2.63) – точка пересечения моновариантной кривой p_1-R с разрезом BaBr_2-X на треугольнике составов (см. рис. 2.59).

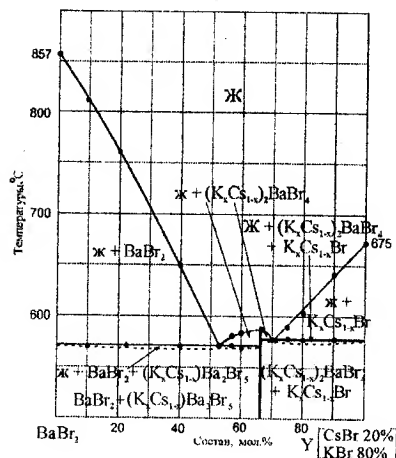
Изучением разрезов BaBr_2-Y (20 % CsBr , 80 % KBr) и BaBr_2-Z (80 % CsBr , 20 % KBr) найдены точки пересечения моновариантных кривых с этими разрезами и температуры в точках на моновариантных кривых (рис. 2.64, 2.65).



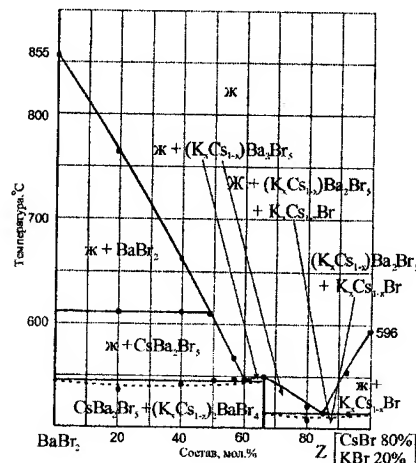
Р и с. 2.62. Диаграмма состояния политермического разреза $\text{BaBr}_2\text{--G}$ системы KBr--CsBr--BaBr_2



Р и с. 2.63. Диаграмма состояния политермического разреза $\text{BaBr}_2\text{--X}$ системы KBr--CsBr--BaBr_2

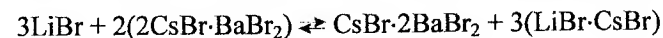
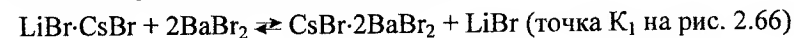


Р и с. 2.64. Диаграмма состояния политермического разреза $\text{BaBr}_2\text{--Y}$ системы KBr--CsBr--BaBr_2



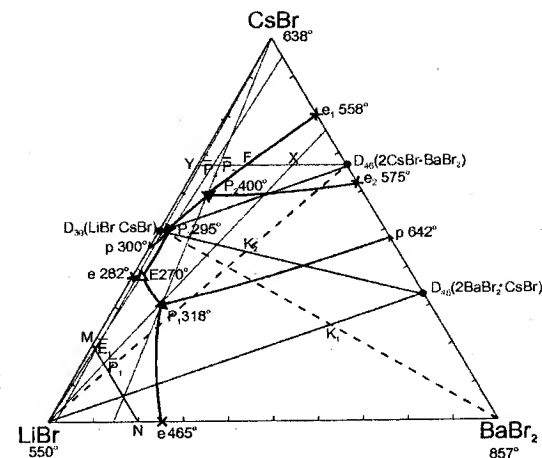
Р и с. 2.65. Диаграмма состояния политермического разреза $\text{BaBr}_2\text{--Z}$ системы KBr--CsBr--BaBr_2

Трехкомпонентная система $\text{LiBr--CsBr--BaBr}_2$. Проекция ее фазового комплекса с данными по элементам ограничения представлена на рис. 2.66. В ограничивающей системе CsBr--BaBr_2 имеется два соединения: конгруэнтного плавления – $\text{D}_{46} (2\text{CsBr} \cdot \text{BaBr}_2)$ и инконгруэнтного плавления – $\text{D}_{45} (\text{CsBr} \cdot 2\text{BaBr}_2)$, в системе LiBr--CsBr одно соединение инконгруэнтного плавления $\text{D}_{30} (\text{LiBr} \cdot \text{CsBr})$. Наличие соединений $2\text{CsBr} \cdot \text{BaBr}_2$, $\text{CsBr} \cdot \text{BaBr}_2$ и $\text{LiBr} \cdot \text{CsBr}$ в двухкомпонентных системах ограничения системы $\text{LiBr--CsBr--BaBr}_2$ обуславливает возможность протекания реакций обмена:



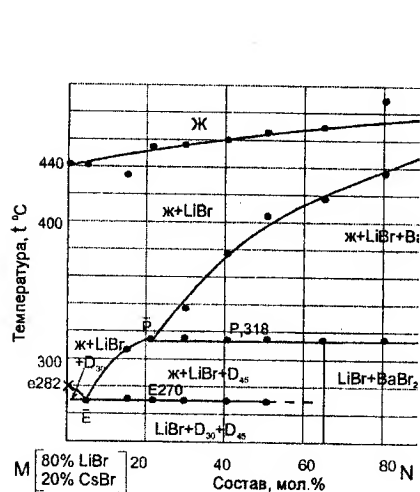
(точка K_2 на рис. 2.66).

Система разбивается на четыре симплекса [66]: $\text{LiBr--BaBr}_2\text{--D}_{45}$, $\text{LiBr--D}_{45}\text{--D}_{46}$, $\text{D}_{46}\text{--D}_{45}\text{--D}_{30}$ и $\text{CsBr--D}_{45}\text{--D}_{30}$. Данное разбиение подтверждено РФА [60]. Для исследования системы выбран политермический разрез M--N ($\text{M}[80\% \text{ LiBr} + 20\% \text{ CsBr}] - \text{N}[80\% \text{ LiBr} + 20\% \text{ BaBr}_2]$) (рис. 2.67). Исследование политермического разреза M--N позволяет определить соотношение бромидов цезия и бария в эвтектической и одной переходной точках системы. Состав тройных точек невариантных равновесий определен изучением разрезов LiBr--E--E , $\text{LiBr--P}_1\text{--P}_1$ (рис. 2.68 – 2.69): $\text{E } 270^\circ\text{C}$ при 59,0 %

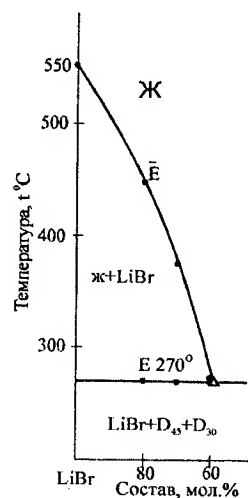


Р и с. 2.66. Концентрационный треугольник системы $\text{LiBr--CsBr--BaBr}_2$

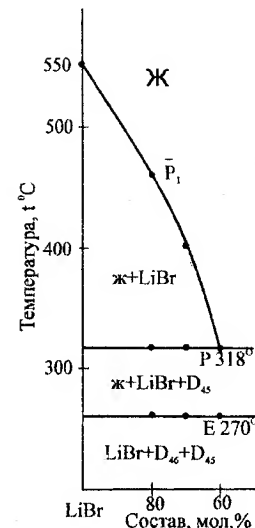
LiBr; 38,9 % CsBr; 2,1 % BaBr₂; и P₁ 318 °C при 60,0 % LiBr; 31,0 % CsBr; 9,0 % BaBr₂. Исследованием разреза X–Y (X[66,6 % CsBr + 33,3 % BaBr₂] – Y[66,6 % CsBr + 33,3 % LiBr]) (рис. 2.70) найдено соотношение бромидов цезия и бария в переходных точках системы P₂ и P₃. Состав тройных перитектических точек P₂ и P₃ определен изучением разрезов CsBr – \bar{P}_2 – P₂ (см. рис. 2.71): P₂ 295 °C при 60,0 % CsBr; 33,0 % LiBr; 7 % BaBr₂. CsBr – \bar{P}_3 – P₃ (см. рис. 2.72): P₃ 318 °C при 51,0 % CsBr; 47,5 % LiBr; 1,5 % BaBr₂. Для эвтектического состава, выявленного в процессе исследования, определена молярная энтальпия плавления. В качестве эталонного вещества использовали NaNO₃, фазовый переход при 306,5 °C, $\Delta_m H = 15,086$ кДж/моль [57]. $\Delta_m H(E_1) = 11,08$ кДж/моль.



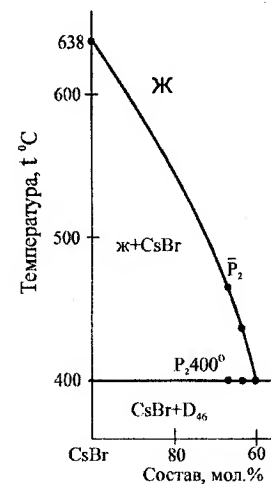
Р и с. 2.67. Диаграмма состояния политемического разреза М–N системы LiBr–CsBr–BaBr₂



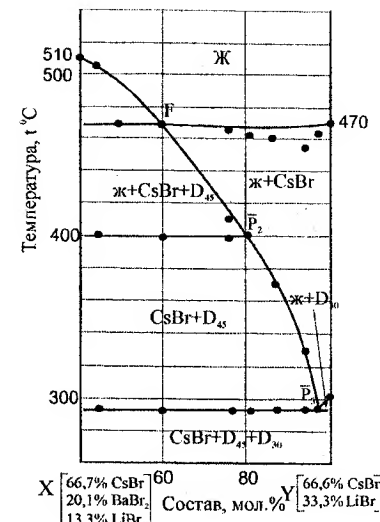
Р и с. 2.68. Диаграмма состояния невариантного разреза LiBr– \bar{E} –E системы LiBr–CsBr–BaBr₂



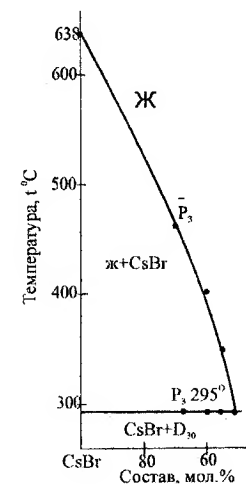
Р и с. 2.69. Диаграмма состояния невариантного разреза LiBr– \bar{P}_1 –P₁ системы LiBr–CsBr–BaBr₂



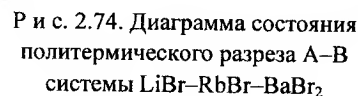
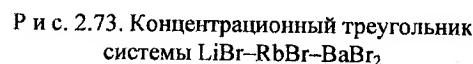
Р и с. 2.71. Диаграмма состояния невариантного разреза CsBr– \bar{P}_2 –P₂ системы LiBr–CsBr–BaBr₂



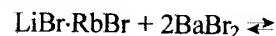
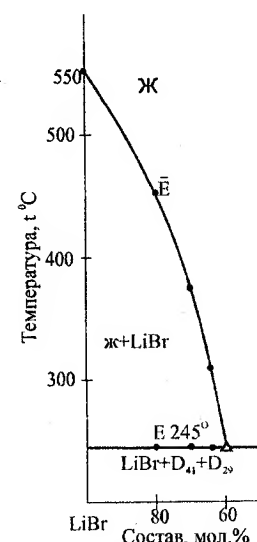
Р и с. 2.70. Диаграмма состояния политемического разреза X–Y системы LiBr–CsBr–BaBr₂



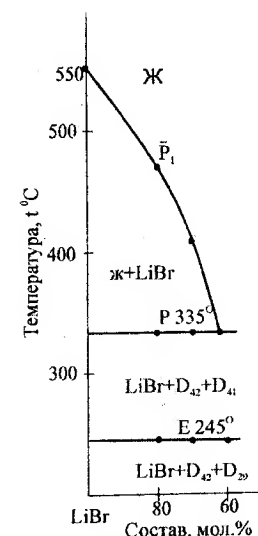
Р и с. 2.72. Диаграмма состояния невариантного разреза CsBr– \bar{P}_3 –P₃ системы LiBr–CsBr–BaBr₂



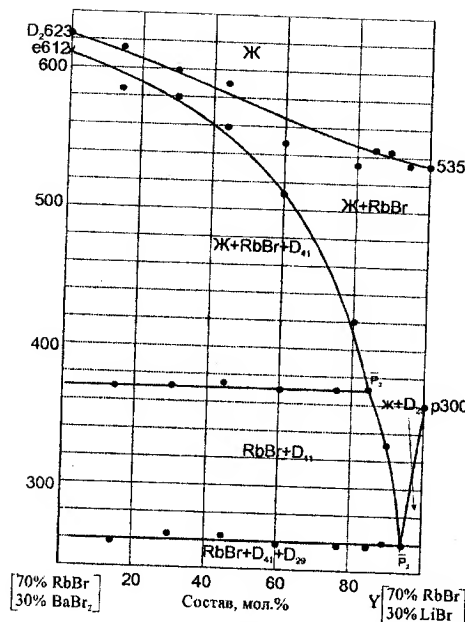
Трехкомпонентная система $\text{LiBr}-\text{RbBr}-\text{BaBr}_2$. Проекция фазового комплекса системы $\text{LiBr}-\text{RbBr}-\text{BaBr}_2$ с данными по элементам ограничения представлена на рис. 2.73. В ограничивающей системе $\text{RbBr}-\text{BaBr}_2$ имеется два соединения: конгруэнтного плавления — D42 ($2\text{RbBr} \cdot \text{BaBr}_2$) и инконгруэнтного плавления — D41 ($\text{RbBr} \cdot 2\text{BaBr}_2$), в системе $\text{LiBr}-\text{RbBr}$ одно соединение инконгруэнтного плавления D29 ($\text{LiBr} \cdot \text{RbBr}$). Наличие соединений $2\text{RbBr} \cdot \text{BaBr}_2$, $\text{RbBr} \cdot \text{BaBr}_2$ и $\text{LiBr} \cdot \text{RbBr}$ в двухкомпонентных системах ограничения системы $\text{LiBr}-\text{RbBr}-\text{BaBr}_2$ обуславливает возможность протекания реакций обмена:


$$\text{RbBr} \cdot 2\text{BaBr}_2 + \text{LiBr} \text{ (точка } K_1 \text{ на рис. 2.73);}$$


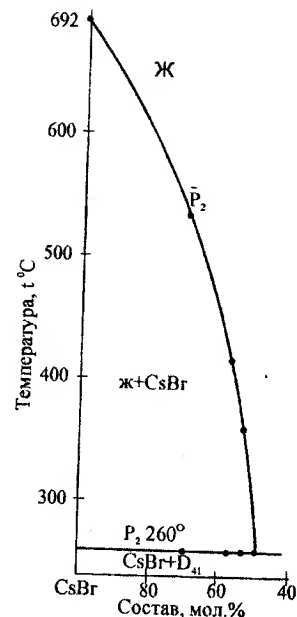
Р и с. 2.75. Диаграмма состояния
 неинвариантного разреза $\text{LiBr}-\bar{E}-E$
 системы $\text{LiBr}-\text{RbBr}-\text{BaBr}_2$



Р и с. 2.76. Диаграмма состояния
 неинвариантного разреза $\text{LiBr}-\overline{P_1}-P_1$
 системы $\text{LiBr}-\text{RbBr}-\text{BaBr}_2$



Р и с. 2.77. Диаграмма состояния политермического разреза X-Y системы LiBr-RbBr-BaBr₂



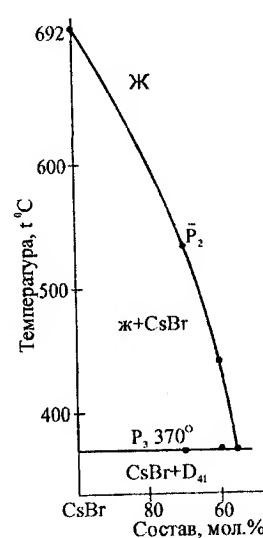
Р и с. 2.78. Диаграмма состояния невариантного разреза RbBr-P₂-P₂ системы LiBr-RbBr-BaBr₂

2.2.3. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ВЗАИМНЫЕ СИСТЕМЫ

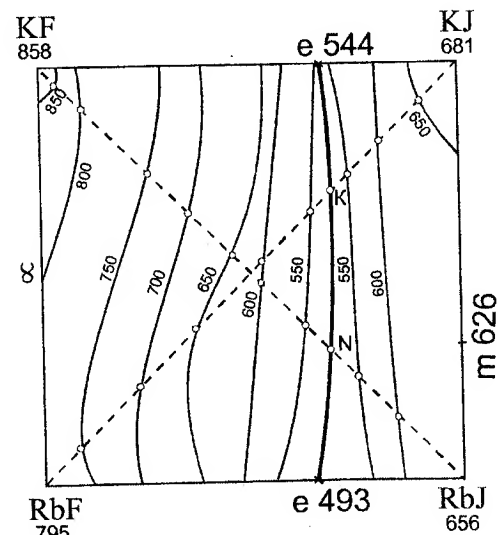
Трехкомпонентная взаимная система K, Rb||F, I [46]. Фазовый комплекс системы представлен на рис. 2.80. Диагональные сечения системы K, Rb||F, I – KF-RbI и KI-RbF, представленные (рис. 2.81–2.82), по характеру ликвидуса соответствуют эвтектическим системам, однако, в солидусе отсутствует постоянная температура кристаллизации, характерная для систем эвтектического типа. Такая картина характерна для образования непрерывных рядов твердых растворов в обратимо-взаимных системах.

Ликвидус системы состоит из двух полей кристаллизации – непрерывных рядов твердых растворов на основе фторидов калия и рубидия и непрерывных рядов твердых растворов на основе йоди-

дов калия и рубидия. Из диаграммы состояния диагонального политермического сечения KF-RbI (см. рис. 2.81) определена точка пересечения N диагонали с линией моновариантного равновесия, отвечающей совместной кристаллизации твердых растворов K_xRb_{1-x}F и K_xRb_{1-x}I. Ей соответствует состав 33 % мол. KF при температуре 517 °C. Политермическое сечение KI-RbF (см. рис. 2.82) позволяет определить точку пересечения K диагонали с моновариантной кривой. Состав точки K 33 % мол. RbF при температуре 531 °C. По данным диагональных разрезов и двойных систем, на рис. 2.80 построены изотермы.



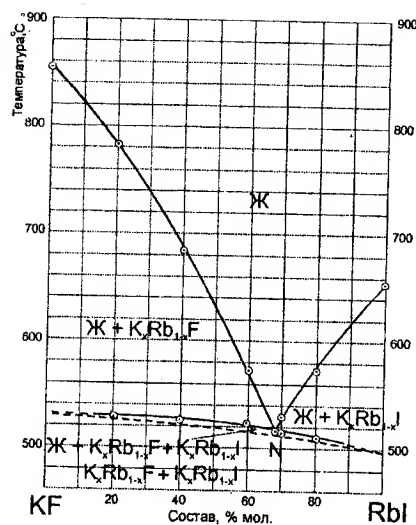
Р и с. 2.79. Диаграмма состояния невариантного разреза RbBr-P₃-P₃ системы LiBr-RbBr-BaBr₂



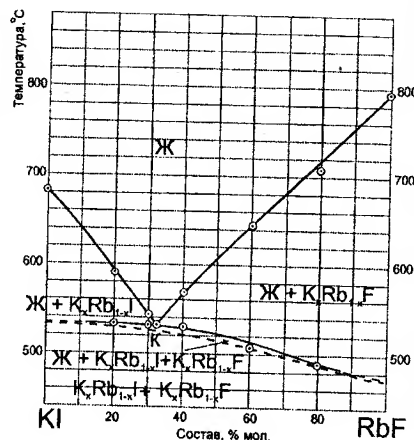
Р и с. 2.80. Четырехугольник составов взаимной системы K, Rb||F, I

Трехкомпонентная взаимная система K, Rb||F, Br [73]. Фазовый комплекс системы представлен на рис. 2.83. Система аналогична трехкомпонентной системе K, Rb||F, I. Исследованы диагональные сечения системы KF-RbBr и KBr-RbF, представленные на рис. 2.84 – 2.85. По характеру ликвидуса и отсутствию постоянной

температуры кристаллизации в солидусе на диаграммах состояния диагональных сечений, трехкомпонентную взаимную систему $K, Rb \parallel F, Br$ следует отнести к системам с образованием непрерывных рядов твердых растворов.



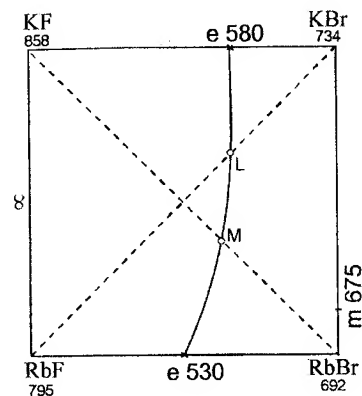
Р и с. 2.81. Диагональное сечение $KF-RbI$ трехкомпонентной взаимной системы $K, Rb \parallel F, I$



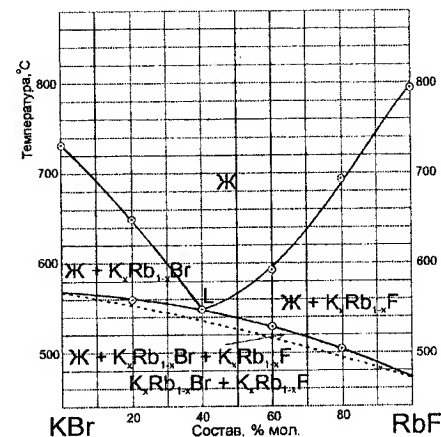
Р и с. 2.82. Диагональное сечение $KI-RbF$ трехкомпонентной взаимной системы $K, Rb \parallel F, I$

Трехкомпонентная взаимная система $Na, Rb \parallel F, I$ (рис. 2.86). Система $Na, Rb \parallel F, I$ является необратимо-взаимной [70]. На диаграмме состояния квазибинарной системы $NaF-RbI$ (рис. 2.87), являющейся стабильной диагональю, фиксируется эвтектическая кристаллизация при температуре $618^{\circ}C$, 91% RbI . Явление смещения стабильной диагонали не наблюдается, так как кристаллизация тройной эвтектики E_1 или E_2 на кривой охлаждения не фиксируется. Построена диаграмма состояния метастабильной диагонали $NaI-RbF$ (рис. 2.88), дальнейшим изучением политермических разрезов, выходящих из вершины NaF и проходящих через точки пересечения вторичной кристаллизации на диагонали $NaI-RbF$, определены характеристики эвтектических точек: E_1 $465^{\circ}C$, 4 % NaF ,

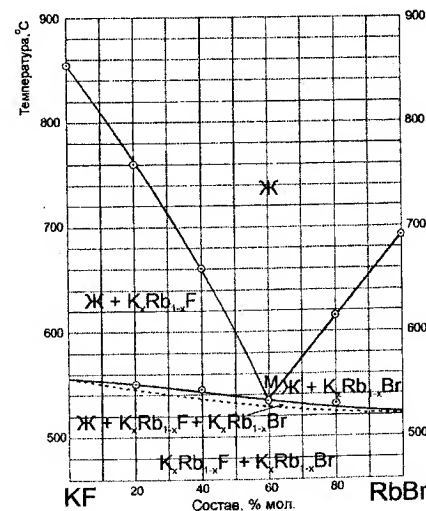
50% RbI , 46 % NaI в стабильном треугольнике $NaF-NaI-RbI$; E_2 $485^{\circ}C$, 5 % NaF , 60 % RbI , 35 % RbF в стабильном треугольнике $NaF-RbF-RbI$.



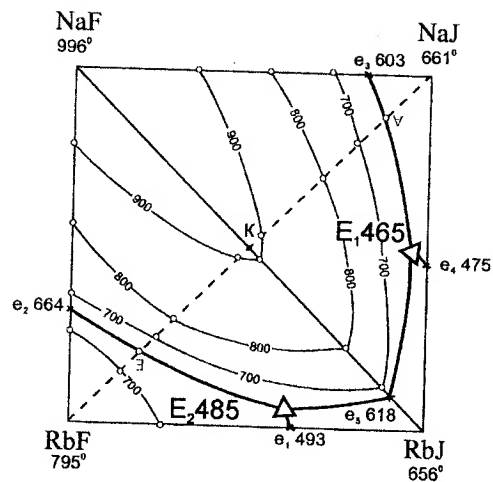
Р и с. 2.83. Четырехугольник составов взаимной системы $K, Rb \parallel F, Br$



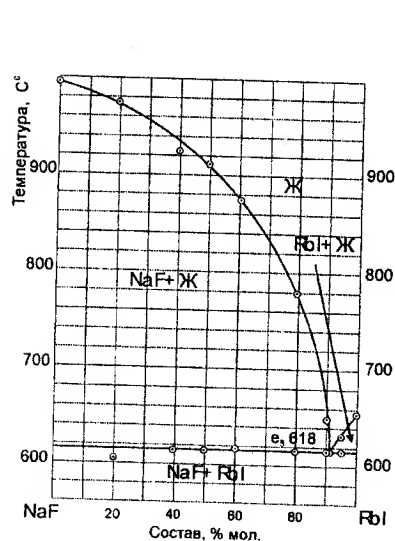
Р и с. 2.84. Диагональное сечение $KBr-RbF$ взаимной системы $K, Rb \parallel F, Br$



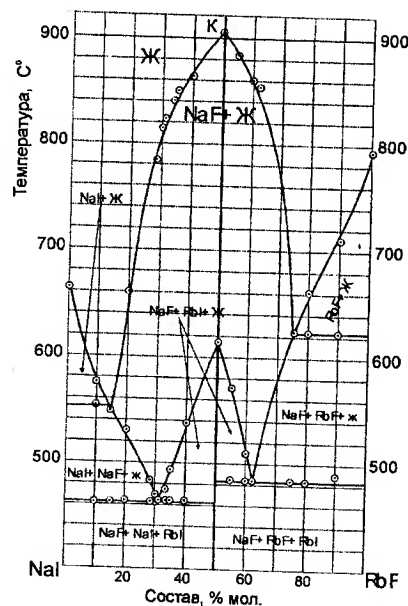
Р и с. 2.85. Диагональное сечение $KF-RbBr$ взаимной системы $K, Rb \parallel F, Br$



Р и с. 2.86. Система Na, Rb||F, I



Р и с. 2.87. Диагональное сечение NaF-RbF взаимной системы Na, Rb||F, I



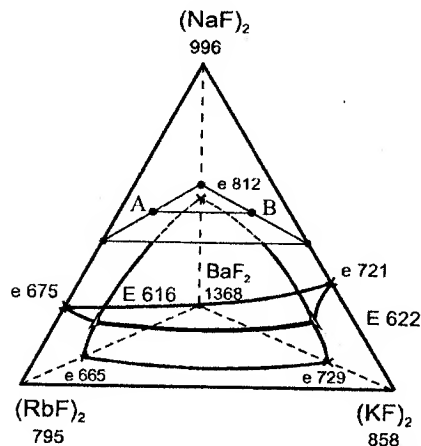
Р и с. 2.88. Диагональное сечение NaF-RbF взаимной системы Na, Rb||F, I

2.2.4. ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

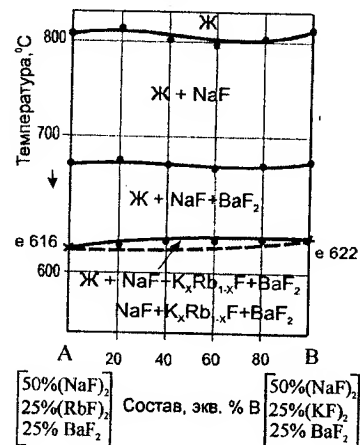
Четырехкомпонентная система NaF-KF-RbF-BaF₂. Фазовый комплекс этой системы представлен одним стабильным тетраэдром, объемы кристаллизации которого изображены на рис. 2.89. По характеру элементов ограничения трехкомпонентных систем, представленных на развертке системы, предполагается образование непрерывного ряда твердых растворов на основе фторидов калия и рубидия. Для изучения фазовых равновесий системы в объеме кристаллизации фторида натрия выбрано сечение а [50 % (NaF)₂ + 50 % (RbF)₂] – b [50 % (NaF)₂ + 50 % BaF₂] – с [50 % (NaF)₂ + 50 % (KF)₂]. В этом треугольном сечении а–b–с выбран политермический разрез А [50 % (NaF)₂ + 25 % (RbF)₂ + 25 % BaF₂] – В [50 % (NaF)₂ + 25 % (KF)₂ + 25 % BaF₂]. Расположение разреза А–В на сечении а–b–с представлено на рис. 2.89. Диаграмма состояния разреза А–В (см. рис. 2.90) позволяет сделать вывод об образовании непрерывного ряда твердых растворов и отсутствии точек невариантного равновесия в исследуемой системе. Набольшие объемы кристаллизации у фторидов бария и натрия.

Четырехкомпонентная система NaF-RbF-SrF-BaF₂. Фазовый комплекс системы NaF-RbF-SrF-BaF₂ предоставлен одним стабильным тетраэдром. Развертка элементов ограничения системы изображена на рис. 2.91. Для исследования системы в объеме фторида рубидия выбрано политермическое сечение а [80 % (RbF)₂ + 20 % (NaF)₂] – b [80 % (RbF)₂ + 20 % SrF₂] – с [80 % (RbF)₂ + 20 % BaF₂]. В этом сечении выбран политермический разрез А [80 % (RbF)₂ + 14 % SrF₂ + 6 % BaF₂] – В [80 % (RbF)₂ + 14 % SrF₂ + 6 % (NaF)₂]. Расположение разреза А–В на сечении а–b–с показано на рис. 2.92. Из диаграммы состояния разреза А–В (рис. 2.93) определено соотношение фторидов натрия и бария в эвтектике. Исследование разреза b [80 % (RbF)₂ + 20 % SrF₂] – d [80 % (RbF)₂ + 12 % (NaF)₂ + 8 % BaF₂] (рис. 2.94) определена проекция четвертой эвтектики Е 590 на сечение а–b–с (см. рис. 2.92). Исследование разреза, выходящего из вершины тетраэдра RbF через точку Е 590 (рис. 2.95), позволило определить характеристики эвтектической точки:

Е 590 при 19,8 % (NaF)₂; 48 % (RbF)₂; 20,8 % SrF₂; 11,4 % BaF₂. Эскиз объемов кристаллизации компонентов системы представлены на рис. 2.96. По элементам ограничения системы можно предположить, что в области с большим содержанием фторидов стронция и бария твердые растворы на их основе не распадаются.

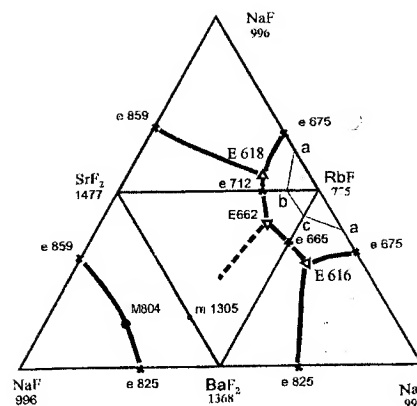


Р и с. 2.89. Эскиз объемов кристаллизации системы aF-KF-RbF-BaF₂

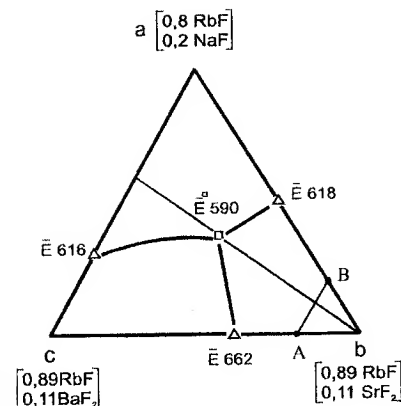


Р и с. 2.90. Разрез А-В в сечении a-b-c системы NaF-KF-RbF-BaF₂

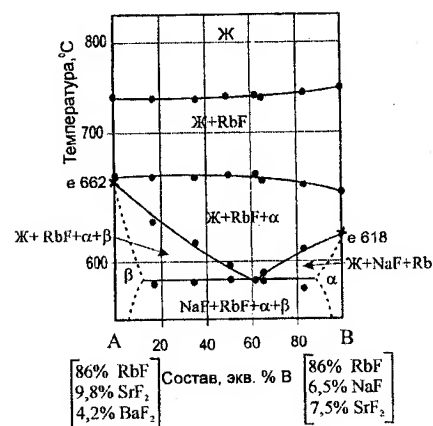
Четырехкомпонентная система NaBr-KBr-RbBr-CsBr. Двух- и трехкомпонентные системы, являющиеся граневыми элементами четырехкомпонентной системы, исследованы ранее. Данные по элементам ограничения четырехкомпонентной системы нанесены на развертку тетраэдра составов (рис. 2.97). Для экспериментального изучения в системе NaBr-KBr-RbBr-CsBr выбран и исследован политермический разрез А-В (А – 50 % NaBr + 25 % KBr + 25 % CsBr; В – 50 % NaBr + 25 % KBr + 25 % RbBr, расположенный в политермическом сечении a-b-c: a – 50 % NaBr + 50 % KBr; b – 50 % NaBr + 50 % RbBr; c – 50 % NaBr + 50 % CsBr. Четырехкомпонентная система NaBr-KBr-RbBr-CsBr характеризуется образованием непрерывных рядов двойных и тройных твердых растворов Na_xK_{1-x}Br и K_xCs_{1-x}Rb_{1-(x+y)}Br. Образование двойных и тройных твердых растворов подтверждено РФА [60].



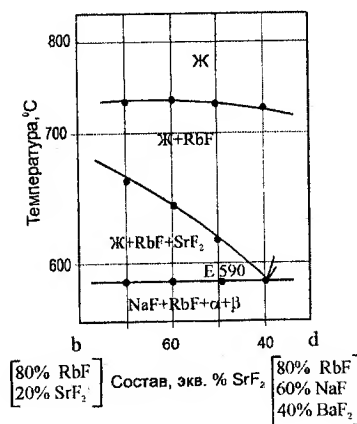
Р и с. 2.91. Фазовый комплекс системы NaF-SrF₂-RbF-BaF₂



Р и с. 2.92. Сечение a-b-c системы NaF-SrF₂-RbF-BaF₂

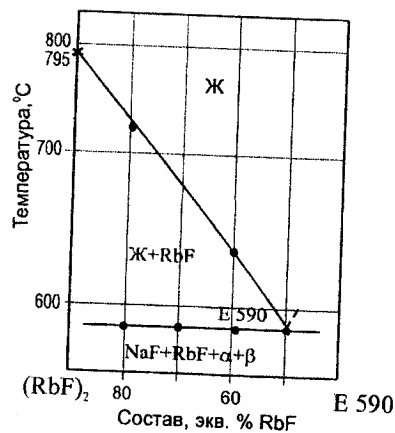


Р и с. 2.93. Разрез А-В в сечении a-b-c системы NaF-SrF₂-RbF-BaF₂

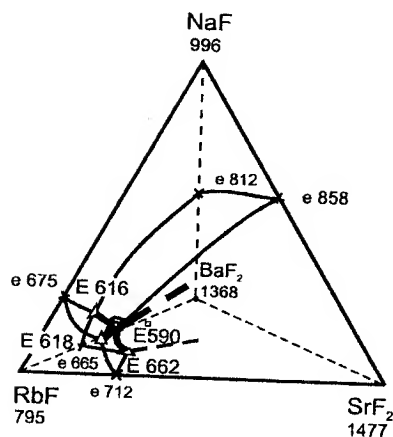


Р и с. 2.94. Разрез b-d в сечении a-b-c системы NaF-KF-RbF-BaF₂

Четырехкомпонентная система NaBr-KBr-CsBr-BaBr₂. Система NaBr-KBr-CsBr-BaBr₂ разбивается на два симплекса: NaBr-KBr-CsBr-D56-D36 и NaBr-BaBr₂-D56-D36. Развертка граней концентрационного тетраэдра изображена на рис. 2.98. В соответствии с правилами ПТТМ для экспериментального изучения методом ДТА в



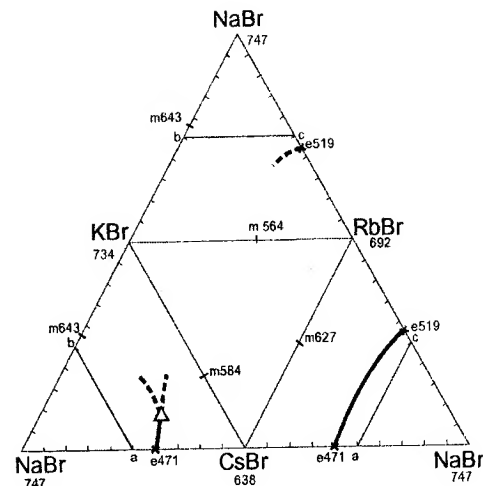
Р и с. 2.95. Разрез RbF–E590–E в сечении $a-b-c$ системы NaF–KF–RbF–BaF₂



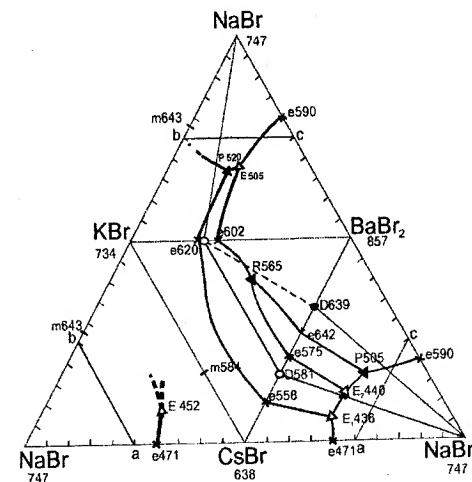
Р и с. 2.96. Эскиз объемов кристаллизации компонентов системы NaF–KF–RbF–BaF₂

тетраэдре составов в симплексе NaBr–KBr–CsBr–D₃₆–D₃₆ выбран одномерный политермический разрез A–B (A – 50 % NaBr + 10 % BaBr₂ + 40 % KBr; B – 50 % NaBr + 10 % BaBr₂ + 25 % KBr) двухмерного политермического сечения $a-b-c$: a – 50 % NaBr + 50 % KBr; b – 50 % NaBr + 50 % BaBr₂; c – 50 % NaBr + 50 % CsBr. В системе образуются непрерывные ряды двойных твердых растворов: Na_xK_{1-x}Br, Cs_xK_{1-x}Br.

Развертка элементов ограничения системы представлена на рис. 2.99. Экспериментально изучен стабильный тетраэдр LiF–NaF–KF–KBr. В соответствии с положениями ПТГМ, тетраэдре LiF–NaF–KF–KBr, развертка которого представлена на рис. 2.100, выбрано сечение a [20% (NaF)₂ + 80% (LiF)₂] – b [20% (NaF)₂ + 80% (KF)₂] – c [20% (NaF)₂ + 80% (KF)₂]. В этом сечении, треугольник составов которого представлен на рис. 2.101, экспериментально изучен политермический разрез A [20% (NaF)₂ + 70% (KBr)₂ + 10% (LiF)₂] – B [20% (NaF)₂ + 70% (KF)₂ + 10% (LiF)₂], представленный на рис. 2.102. Из фазовой диаграммы разреза A–B найдено соотношение KF и KBr в эвтектике E[□] 448. Исследование разреза c – E[□] 448 [20% (NaF)₂ + 38% (KF)₂ + 42% (LiF)₂] (рис. 2.103) найдена проекция эвтектики E[□] 448 на сечение $a-b-c$ (точка E[□] 448 [20% (NaF)₂ + 37% (KF)₂ + 41,5% (LiF)₂ + 2,5% (KBr)₂], см. рис. 2.100).



Р и с. 2.97. Диаграмма состояния системы NaBr – KBr – RbBr – CsBr



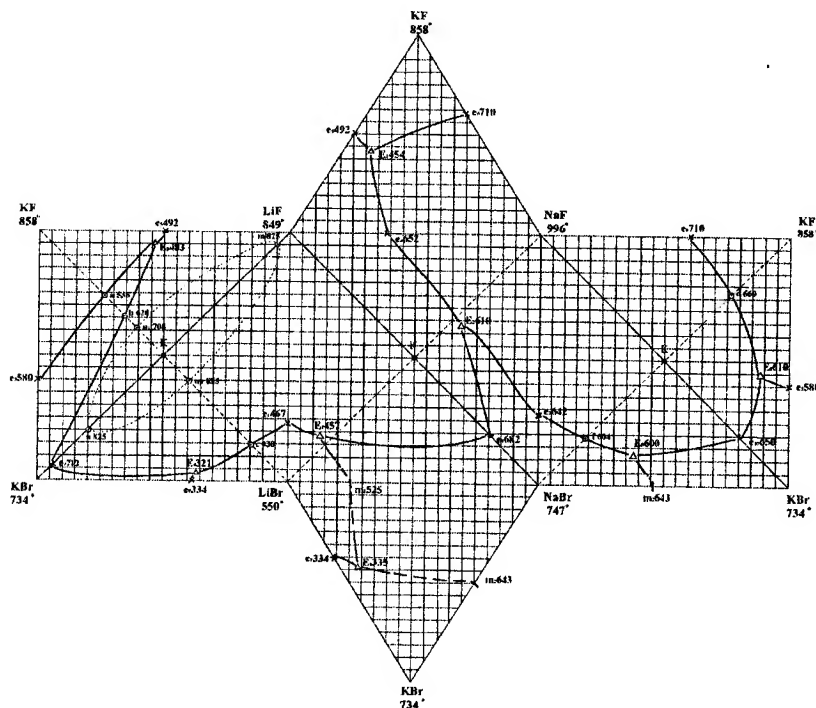
Р и с. 2.98. Элементы ограничения системы NaBr–KBr–CsBr–BaBr₂ и расположения политермического сечения $a-c-b$

2.2.5. ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНАЯ ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА

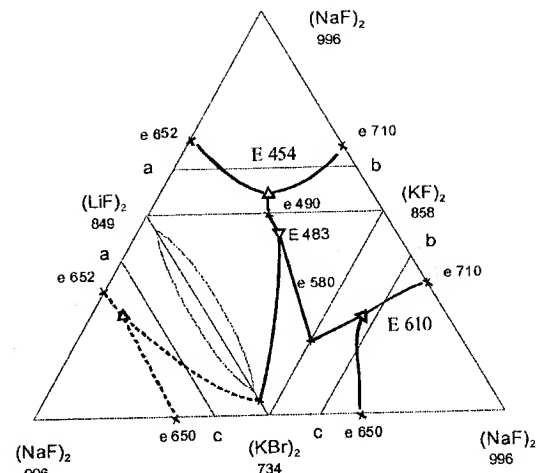
Li, Na, K||F, Br

Исследование разреза $(\text{NaF})_2 - \bar{E}^{\square} 448$ (рис. 2.104) позволило определить характеристики эвтектики $\bar{E}^{\square} 448$: 45 % $(\text{LiF})_2 + 12$ % $(\text{NaF})_2 + 40$ % $(\text{KF})_2 + 3$ % $(\text{KBr})_2$.

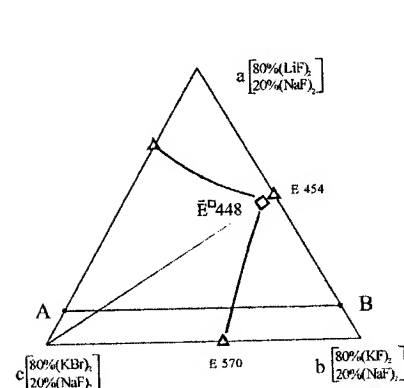
Объем кристаллизации стабильного тетраэдра LiF-NaF-KF-KBr представлен поверхностями кристаллизации фторида натрия, фторида калия, фторида лития и бромида калия.



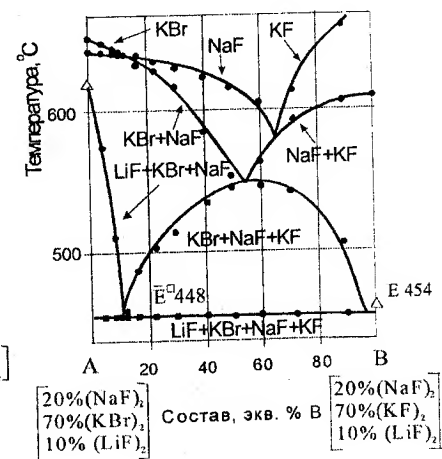
Р и с. 2.99. Развертка элементов ограничения взаимной системы Li, Na, K||F, Br



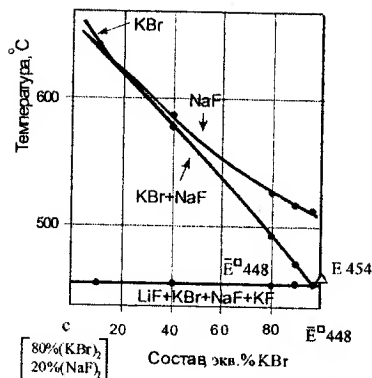
Р и с. 2.100. Развертка стабильного тетраэдра LiF-NaF-KF-KBr системы Li, Na, K||F, Br и расположение сечения $a-b-c$



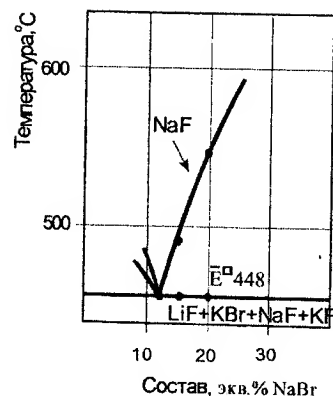
Р и с. 2.101. Сечение $a-b-c$ стабильного тетраэдра LiF-NaF-KF-KBr



Р и с. 2.102. Политермический разрез А-В системы Li, Na, K||F, Br



Р и с. 2.103. Политермический
разрез с – E^*448 системы
Li, Na, K||F, Br

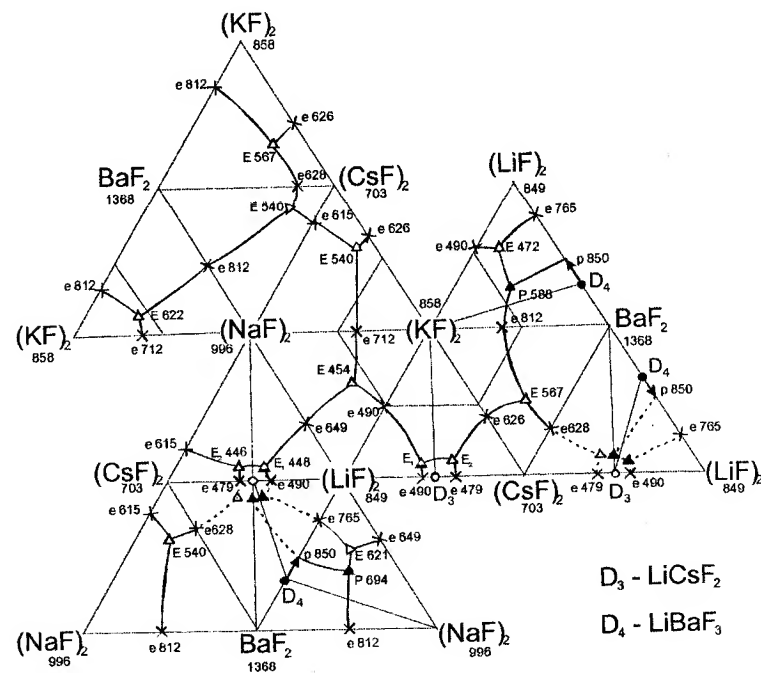


Р и с. 2.104. Политермический разрез
(NaF)₂ – E^*448 системы
Li, Na, K||F, Br

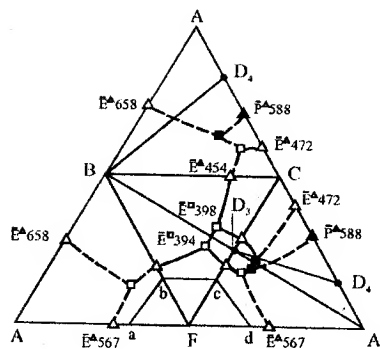
2.2.6. ПЯТИКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА LiF-NaF-KF-CsF-BaF₂

Развертка системы представлена на рис. 2.105. Система LiF-NaF-KF-CsF-BaF₂ разбивается на три симплекса: LiF-NaF-KF-LiCsF₂-LiBaF₃; NaF-KF-BaF₂-LiCsF₂-LiBaF₃; NaF-KF-CsF-BaF₂-LiCsF₂. Исходя из элементов ограничения пятикомпонентной системы, для исследований выбран низкоплавленный симплекс NaF-KF-CsF-BaF₂-LiCsF₂. В гиперобъеме пятикомпонентной системы Li, Na, K, Cs, Ba||F выбрано сечение А-В-С-Е. Развертка элементов ограничения этого сечения (тетраэдра) представлена на рис. 2.106. В объеме тетраэдра ABCF выбрано политермическое сечение $a - [50\% (KF)_2 + 30\% (CsF)_2 + 20\% BaF_2] - b [50\% (KF)_2 + 30\% (CsF)_2 + 20\% (NaF)_2] - c [50\% (KF)_2 + 30\% (CsF)_2 + 20\% (LiF)_2]$, лежащее в гиперобъеме кристаллизации фторида калия низкоплавленного пентагона NaF-KF-CsF-BaF₂-LiCsF₂ (рис. 2.107). В этом сечении экспериментально изучен политермический разрез К [50% (KF)₂ + 30% (CsF)₂ + 12% (NaF)₂ + 8% BaF₂] – L [50% (KF)₂ + 30% (CsF)₂ + 12% (LiF)₂ + 8% BaF₂], расположение которого представлено на рис.

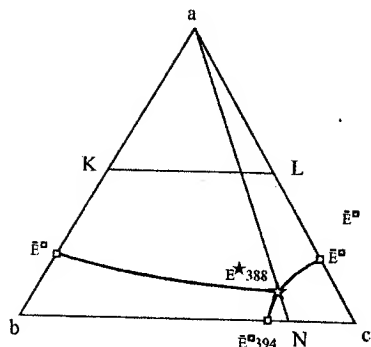
2.107. Из диаграммы состояния разреза KL (рис. 2.108) найдено соотношение фторидов лития и натрия в эвтектике (точка E^*388). Исследованием разреза $a - N [50\% (KF)_2 + 30\% (CsF)_2 + 2,8\% (NaF)_2 + 17,2\% (LiF)_2]$ найдена проекция пятикомпонентной эвтектики E^*388 на сечение $a-b-c$ (точка E^*388 , рис. 2.109). Изучением разреза D [50% (KF)₂ + 50% (CsF)₂] – $E^* [71,4\% (KF)_2 + 21,4\% (LiF)_2 + 3,6\% (NaF)_2 + 3,6\% BaF_2]$ определена проекция эвтектической точки (рис. 2.109). Разрез (KF)₂ – $E^*388 [43,0\% (CsF)_2 + 42,8\% (LiF)_2 + 7,1\% (NaF)_2 + 7,1\% BaF_2]$ (рис. 2.111) позволил определить характеристики пятикомпонентной эвтектики: $E^*388^\circ C$ при следующем соотношении компонентов – 33,0% (LiF)₂, 5,4% (NaF)₂, 22,0% (KF)₂, 33,2% (CsF)₂, 5,4% BaF₂. Удельная энтальпия плавления равна 126 Дж/г.



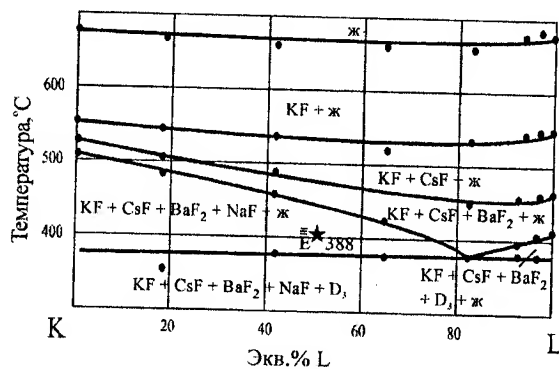
Р и с. 2.105. Развертка системы LiF-NaF-KF-CsF-BaF₂



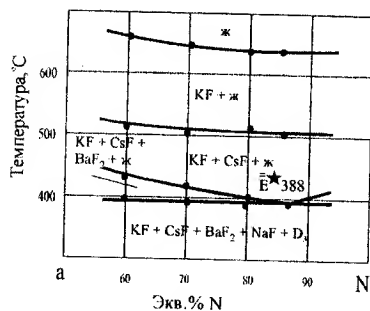
Р и с. 2.106. Развертка элементов ограничения сечения (тетраэдра) ABCF системы LiF-NaF-KF-CsF-BaF₂



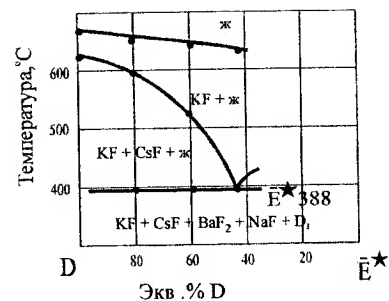
Р и с. 2.107. Политермическое сечение $a-b-c$ пятикомпонентной системы LiF-NaF-KF-CsF-BaF₂



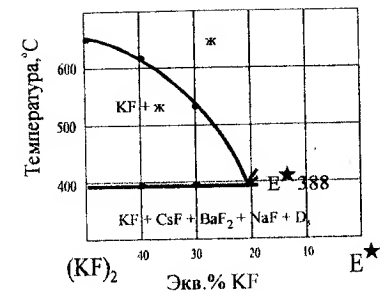
Р и с. 2.108. Политермический разрез KL



Р и с. 2.109. Политермический разрез $a-N$



Р и с. 2.110. Политермический разрез $D-E^N$



Р и с. 2.111. Политермический разрез $(KF)_2-E^N$

Несколько из разработанных низкоплавких составов испытаны в качестве электролитов для химических источников тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено прогнозирование морфологии ликвидусов двухкомпонентных, трехкомпонентных и трехкомпонентных взаимных систем из галогенидов щелочных металлов, основанное на статистическом анализе экспериментального материала. В качестве параметра оценки типа диаграмм плавкости использован относительный ионный радиус катионов и анионов многокомпонентной системы. Определены границы перехода от систем с непрерывными рядами твердых растворов к системам эвтектического типа в зависимости от величины относительного ионного радиуса. Значительная часть работы посвящена анализу морфологии ликвидусов систем в рядах из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, на основании которого сделан прогноз ликвидусов трехкомпонентных и трехкомпонентных взаимных систем с участием галогенидов франция, радия. Отмечено, что прогнозирование эффективно при построении рядов, отличающихся на один катион (анион) и при наличии подобия систем ограничения, составляющих ряд. Построены модели ликвидусов систем с использованием аналогии, прослежи-

вающейся в рядах. Результаты прогноза по морфологии ликвидусов хорошо согласуются с данными, полученными с использованием значений ионных радиусов. Получена информация о фазовых равновесиях в 49 системах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 1.9).

Таблица 1.9

Характеристики точек неинвариантного равновесия в исследованных системах

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол. %			Температура плавления, °C	$\Delta_m H$ кДж/моль	$\Delta_m S$ Дж/моль К
		1	2	3			
Двухкомпонентные системы							
LiBr-NaBr	н.р.т.р. с min	20	80	—	525	18,75	23,50
LiBr-CsBr	эвтектика	60	40	—	283	8,05	13,90
	перитектика	55	45	—	303		
LiBr-BaBr ₂	эвтектика	75	25	—	465	12,33	16,70
RbF-SrF ₂	эвтектика	63	27	—	712		
NaBr-RbBr	эвтектика	44	56	—	519	25,38	32,05
NaBr-CsBr	эвтектика	60	40	—	471	27,57	37,06
NaBr-BaBr ₂	эвтектика	60	40	—	590	37,35	43,28
KBr-CsBr	н.р.т.р. с min	35	65	—	584	22,70	26,49
KBr-BaBr ₂	эвтектика	56	44	—	602	17,47	19,97
	дистектика	66,6	33,3	—	623		
	эвтектика	68	32	—	620	18,74	20,99
CsBr-BaBr ₂	эвтектика	59	41	—	560	25,57	30,70
	дистектика	66,6	33,3	—	581		
	эвтектика	80	20	—	557	26,68	32,15
	перитектика	47	53	—	639		
RbF-RbI	эвтектика	35	65	-	493		
Трехкомпонентные системы							
LiF-RbF-CaF ₂	эвтектика	58,0	9,3	32,7	720		
	эвтектика	47,5	48,0	4,5	464		
LiF-RbF-SrF ₂	эвтектика	49	47	4	456		
LiF-RbF-BaF ₂	эвтектика	49	48	3	460		
	перитектика	-	-	-	550		
LiF-CsF-SrF ₂	эвтектика	37	58	5	468		
	перитектика	41	54	5	490		

Продолжение табл. 1.9

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол. %			Температура плавления, °C	$\Delta_m H$ кДж/моль	$\Delta_m S$ Дж/моль К
		1	2	3			
	перитектика	49	43	8	530		
NaF-RbF-CaF ₂	эвтектика	46	6,7	47,3	790		
	эвтектика	29	60	11	646		
NaF-RbF-SrF ₂	эвтектика	21	54	25	618		
NaF-RbF-BaF ₂	эвтектика	20	51	29	616		
KF-RbF-CaF ₂	н.р.т.р.						
KF-RbF-SrF ₂	М	32,5	32,5	35	682		
KF-RbF-BaF ₂	М	16	46	38	672		
KF-CsF-SrF ₂	эвтектика	35	49	16	597		
	перитектика	49	19	32	670		
KF-CsF-BaF ₂	эвтектика	28	44	28	567		
RbF-CsF-SrF ₂	выклинивание	30	53	17	653		
RbF-CsF-BaF ₂	М	13	58	29	616		
RbF-CaF ₂ -SrF ₂	эвтектика	73	4	23	710		
	дистектика						
	эвтектика	—	—	—	>800		
RbF-CaF ₂ -BaF ₂	эвтектика	62	8	30	658		
	дистектика						
	эвтектика	—	—	—	>800		
RbF-SrF ₂ -BaF ₂	эвтектика	57	17	26	662		
LiBr-RbBr-CsBr	н.р.т.р.	—	—	—			
LiBr-NaBr-BaBr ₂	М	62	15	23	453		
LiBr-RbBr-BaBr ₂	эвтектика	60	39	1	245	10,40	20,08
	перитектика	60	30	10	335		
	перитектика	47,5	50	2,5	260		
	перитектика	38,3	55	6,7	370		
	эвтектика	59	39	2	270	11,08	20,41
LiBr-CsBr-BaBr ₂	перитектика	60	31	9	318		
	перитектика	33	60	7	400		
	перитектика	51	47,5	1,5	295		
NaBr-KBr-RbBr	н.р.т.р.	—	—	—			
NaBr-KBr-BaBr ₂	эвтектика	36	30,7	33,3	505	23,43	30,11
	перитектика	—	—	—	520		
	эвтектика	50	43	7	481	21,37	28,34
NaBr-RbBr-BaBr ₂	перитектика	47	35	18	488		
	эвтектика	34	52	14	485	26,99	35,60

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол. %			Температура плавления, °C	$\Delta_m H$ кДж/моль	$\Delta_m S$ Дж/моль К
		1	2	3			
NaBr-CsBr-BaBr ₂	эвтектика	35,5	52,5	12	436	16,25	22,92
	перитектика	39	27	34	505		
	эвтектика	33,5	42,1	24,4	440	13,81	19,58
KBr-CsBr-BaBr ₂	выклинивание	20	36	44	565		
RbBr-CsBr-BaBr ₂	н.р.т.р.	—	—	—			
Трехкомпонентные взаимные системы							
Na, Rb F, I	эвтектика	4	46	—	50	465	
	эвтектика	5	—	35	60	485	
Na, Rb Br, I	эвтектика	46	2	—	52	458	
K, Rb F, Br	н.р.т.р.	—	—	—	—		
K, Rb F, I	н.р.т.р.	—	—	—	—		
Четырехкомпонентные системы							
NaF-KF-RbF-BaF ₂	н.р.т.р.						
NaF-RbF-SrF ₂ -BaF ₂	эвтектика	19,8	48,0	20,8	11,4	590	
NaBr-KBr-RbBr-CsBr	н.р.т.р.	—	—	—	—		
NaBr-KBr-CsBr-BaBr ₂	н.р.т.р.	—	—	—	—		
Четырехкомпонентная взаимная система Li, Na, K F, Br							
LiF-NaF-KF-KBr	эвтектика	51	12	46	3	448	
Пятикомпонентная система Li, Na, K, Cs, Ba F							
NaF-KF-CsF-LiCsF ₂ -LiBaF ₃	эвтектика	33	5,4	22	33,2	5,4	388

Примечание: н.р.т.р. — непрерывный ряд твердых растворов без экстремумов; н.р.т.р. с min — непрерывный ряд твердых растворов с минимумом.

Данные, полученные в работе, представляют как самостоятельный интерес, так и могут быть использованы для исследования многокомпонентных систем, в которых галогениды щелочных металлов являются растворителями технологически важных компонентов, таких как ванадаты, молибдаты и вольфраматы металлов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Advances in the development of molten-salt breeder reactors / M.W. Rosenthal, E.S. Bettis, R.B. Briggs, W.R. Grimes // Peaceful uses of atomic energy. Vienna: Internat. Atomic Energy Agency, 1972. Vol. 5. P. 225-237.
- Гуревич С.М. Флюсы для электросварки титана // Автомат. сварка, 1958. № 10. С. 3-13.
- Сторчай Е.Н. Механизм процесса флюсования при пайке алюминиевых сплавов погружением в расплавы хлоридно-фторидных солей // Свароч. пр-во. 1975. № 4. С. 55-56.
- Лаико С.В., Павлов В.И., Парамонова В.П. Экзотермическая пайка (сварка) проводов в расплавленных галогенидах // Свароч. пр-во. 1973. № 5. С. 38-39.
- Стицын В.И. Оксидные бронзы. М.: Наука, 1982. 192 с.
- Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
- Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.
- Баталов Н.Н. Высокотемпературная электрохимическая энергетика. Успехи и проблемы // XI Международная конференция по физической химии и электрохимии расплавленных твердых электролитов: Тез. докл. Екатеринбург, 1998. Т. 1. С. 3-4
- Намиас М. Ядерная энергия. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 206 с.
- Grimes W.R. Molten fluorides as nuclear fuel in reactors // Nucl. Appl. and Technol., 1970. N 2. P. 8-20.
- Каранетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: «Наука», 1965. 403 с.
- Hume-Rothery W., Mobott G., Channel-Evans K. // Phyf. Trans. Roy. Soc., 1934 (A), Vol. 233, P. 1.
- Громаков С.Д. О некоторых закономерностях равновесных систем. Казань: Казан. Ун-т, 1961. 602 с.
- Урусов В.С. Приближенная зависимость между энергетическими характеристиками валентных состояний атомов и их эффективными зарядами в двухатомной молекуле с одинарной связью // Журн. структурн. химии. 1966. Т. 7, № 2. С.245-251.
- Урусов В.С. Направленная природа обменных реакций и «сродство» элементов друг к другу // Геохимия, 1965. Т. 6. С. 668-673.
- Плющев В.Е., Самусева Р.Г. Твердые растворы галогенидов щелочных металлов // Журн. неорган. химии, 1966. Т. 11, № 5. С.1189-1198.

17. Кравчук И.Ф., Урусов В.С., Чернышева И.В. Возможности кристаллохимического подхода к предсказанию и расчету диаграмм состояния бинарных систем // Журн. неорг. химии, 1981. Вып. 11. т. 26. С. 3059–3066.
18. Громаков С.Д. О некоторых закономерностях в образовании типа диаграмм состояния бинарных систем. Журн. физ. химии. 1981. Вып. 6. т. XXIV. С. 641–650.
19. Бочвар А. А. Металловедение. М.: Металлургиздат, 1956. 494 с.
20. Корнилов И. И. // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1963, № 1, С. 152–160.
21. Рейнор Г. Теория фаз в сплавах. М.: Металлургиздат, 1961, С. 259–310.
22. Юм-Розери В. Успехи физических наук, 1966. Т. 88, № 1. С. 125–148.
23. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Металлургия, 1975. 224 с.
24. Юм-Розери В. Электроны и металлы. М.: Металлургиздат, 1949. 364 с.
25. Юм-Розери В., Рейнор Г. Структура металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, 1959. 392 с.
26. Корнилов И.И., Матвеева Н.М., Пряхина Л.И., Полякова Р.С. Металлохимические свойства элементов периодической системы. М.: Наука, 1964. 352 с.
27. Корнилов И.И. Металлиды и взаимодействие между ними. М.: Наука, 1964. 182 с.
28. Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. М.: Металлургиздат, 1960. 582 с.
29. Mott В.М. // Phil. Mag., 1957, Ser. 8, № 2, P. 259.
30. Воздвиженский В. М. Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем. М.: Наука, 1973. С. 103–109.
31. Кондратюк И.М., Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К. Прогнозирование характера взаимодействия в двух- и трехкомпонентных системах из галогенидов щелочных металлов // Вестник СамГТУ. Нефтегазовое дело, 2004. Вып. 28. С. 99–104.
32. Карапетянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1978. 84 с.
33. Дворянова Е.М., Данилушкина Е.Г., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. Исследование двухкомпонентных систем Na, Rb||Br; K, Cs||Br; Na, Cs||Br // Матер. XIII Всерос. конф. по термич. анализу. Самара: Самарск. гос. арх.-стр. акад., 2003. С. 52–53.
34. Данилушкина Е.Г., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. Система из бромидов бария, рубидия и натрия // Современные проблемы теоретической и экс-

- периментальной химии. Тез. докл. IV Всерос. конф. молодых ученых. Саратов, 2003. С. 17.
35. Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Данилушкина Е.Г. Изучение фазовых равновесий в многокомпонентных системах из бромидов и фторидов щелочных и щелочно-земельных элементов // Всерос. конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы»: Тез. докл. Екатеринбург, 2004. С. 105.
36. Коршунов В.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных ситемах. М.: Металлургия, 1979. 182 с.
37. Данилушкина Е.Г. Фазовые равновесия в системах из бромидов щелочных металлов и бария: Автореф. дис. ...кан. хим. наук. Самара, 2005. 16 с.
38. Кондратюк И.М., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К. Прогнозирование характера физико-химического взаимодействия в двух- и трехкомпонентных системах с общим катионом – щелочным металлом // Изв. Самар. науч. центра РАН. Химия и химическая технология, 2004. С. 12–17.
39. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей Н.К. Воскресенская, Н.Н. Евсеева, С.И. Беруль, И.П. Верещатина. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т.1. 845с.; Т.2. 585 с.
40. Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. Прогнозирование характера физико-химического взаимодействия в двухкомпонентных системах с общим катионом – щелочным металлом // Молодежь и химия: Мат. междунар. научн. конф. Красноярск, 2004. С. 308–310.
41. Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. Прогнозирование физико-химического взаимодействия в системах из галогенидов щелочных металлов // Мат. VI Междунар. конф. 5–9 сентября «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». Саратов, 2005. С. 111–114.
42. Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. Анализ рядов трехкомпонентных галогенидных систем с общим катионом – щелочным металлом // Изв. Самар. науч. центра РАН. Проблемы нефти и газа, 2004. Т. 1. С. 158–162.
43. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия, 1977. 328 с.
44. Бергман А.Г., Домбровская Н.С. Об обменном разложении в отсутствии растворителя // Журн. Рос. физ.-хим. о-ва, 1929. Т. LXI, Вып. 8. С. 1451–1478.
45. Диогенов Г.Г. О характере взаимодействия солей в тройных взаимных системах // Журн. неорг. химии, 1994. Т. 39. Вып. 6. С. 1023–1031.
46. Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. Прогнозирование физико-химического взаимодействия в трехкомпонентных взаимных систе-

- мах из галогенидов щелочных металлов // Изв. Вузов. Химия и хим. технология, 2005. Т.48. Вып. 10. С. 94–96.
47. Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е., Кондратюк И.М. Квазибинарная система LiF-KBr с моновариантным монотектическим равновесием // Изв. Вузов. Химия и хим. технология, 2005. Т. 48. Вып. 5. С. 148–150.
 48. Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М. Стабильный треугольник LiF-KBr-NaBr четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na, K||F, Br // 6 Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». Саратов, 2005. С. 130–132.
 49. Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е., Кондратюк И.М. Трехкомпонентная взаимная система Li,K||F,Br с расслоением в жидкой фазе // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 2005 Т.48. Вып. 10. С. 99–101.
 50. Бухалова Г.А., Шегурова Г.А., Хлиян Т.М., Ягубьян Е.С. Системы Na, Cs||F, Br и Na, Cs||F, I . // Журн. неорган. химии, 1973. Вып. 4, т. XVIII, С. 1106–1108.
 51. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I. Двойные системы с общим анионом. М.: Металлургия, 1977. 416 с.
 52. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. М.: «Металлургия», 1977. 304 с.
 53. Решетников Н.А. О комплексообразовании при кристаллизации солевых расплавов // Журн. неорг. химии, 1964. Т. 9. Вып. 9. С. 2209–2218.
 54. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.
 55. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Вып. IX. М.: ВИНТИ, 1981. 576 с.
 56. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Вып. X, ч 1. М.: ВИНТИ, 1981. 300 с.
 57. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. Вып. X, ч 2. М.: ВИНТИ, 1981. 300 с.
 58. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
 59. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. С. 99.
 60. Данилушкина Е.Г. Фазовые равновесия в системах из бромидов щелочных металлов и бария: Дис. ... кан. хим. наук. Самара, 2005. 120 с.
 61. Данилушкина Е.Г., Дворянова Е.М. Исследование двухкомпонентной системы KBr-BaBr_2 // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. IV Всерос. конф. молодых ученых. Саратов, 2003. С. 18.

62. Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Трунин А.С. Системы RbF-CsF-MF_2 ($\text{M}=\text{Sr, Ba}$). Журн. неорган. химии, 1988. Т.33, № 2. С. 533–534.
63. Кондратюк И.М., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Исследование ряда систем M, Rb, Ca||F ($\text{M}=\text{Li, Na, K}$) // IX конф. Мол. уч. ун-та Дружбы Народов им. П. Лумумбы. М., 1987. С. 133–136. Деп. в ВИНТИ 6849-B86.
64. Кондратюк И.М. Фазовые равновесия в системах $\text{Li, Na, K, Rb, Cs, M || F}$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$): Дис. ... кан. хим. наук. Самара, 2000. 128 с.
65. Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М. Исследование трехкомпонентной системы NaBr-RbBr-BaBr_2 // Изв. Самар. науч. центра РАН. Химия и хим. технология. Самара, 2003. С. 9–11.
66. Сечной А.И., Гаркушин И.К. Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие: Учебн. Пособие. Самара: СамГТУ, 1999. 116 с.
67. Космынин А.С. Проекционно – термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Куйбышев, 1977. 45 с.
68. Посыпайко В.И., Трунин А.С., Космынин А.С., Штер Г.Е., Проекционно – термографический метод исследования тройных и тройных взаимных систем // Докл. АН СССР, 1976. Т. 228, № 4. С. 811–813.
69. Трунин А.С., Космынин А.С., Штер Г.Е. Проекционно – термографический метод изучения устойчивости твердых растворов в тройных системах // V Всесоюз. совещ. по физ. – хим. анализу: Тез. докл. М.: Наука, 1976. С. 12–13.
70. Химические приложения топологии и теории графов. Пер. с англ. / Под ред. Ю.А. Жданова, М.: Мир. 1987. 560 с.
71. Данилушкина Е.Г., Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. Исследование трехкомпонентной системы LiBr-NaBr-BaBr_2 // Mat. XIII Всерос. конф. по термич. анализу. Самара: Самар. гос. арх.-стр. акад., 2003. С. 51–52.
72. Данилушкина Е.Г., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. Трехкомпонентная система NaBr-CsBr-BaBr_2 // Журн. неорган. химии, 2004. Т. 49, № 7. С. 1188–1191.
73. Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. Исследование трехкомпонентных взаимных систем $\text{Na, Rb||F, I, Na, Rb||Br, I}$ и K, Rb||F, Br // Сб. тр. II Междунар. науч.-практ. конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». Т. 4. СПб., 2006. С. 94–95.

74. А.с. № 1014423 (СССР). Электролит для химического источника тока / Трунин А.С., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Дибиров М.А., Самитин В.В. Н01М 6/36 от 21.12.82.
75. А.с. № 1050498 (СССР). Электролит для химического источника тока / Трунин А.С., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Воронин К.Ю., Дибиров М.А. Н01М 6/36 от 22.06.83.
76. А.с. № 1067998 (СССР). Электролит для химического источника тока / Гаркушин И.К., Трунин А.С., Кондратюк И.М., Воронин К.Ю., Дибиров М.А. Н01М 6/36 от 15.09.83.
77. А.с. № 1075881 (СССР). Электролит для химического источника тока / Трунин А.С., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Дибиров М.А., Воронин К.Ю. Н01М 6/36 от 22.10.83.
78. А.с. № 1125964 (СССР). Трехкомпонентная фторидная солевая смесь / Трунин А.С., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Моисеев А.В., Дибиров М.А. С 09К 5/06 от 23.07.84.
79. А.с. № 1125965 (СССР). Трехкомпонентная фторидная солевая смесь / Трунин А.С., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Моисеев А.В., Дибиров М.А. С 09К 5/06 от 23.07.84.
80. А.с. № 1187674 (СССР). Электролит для химического источника тока / Гаркушин И.К., Трунин А.С., Кондратюк И.М. Н01М 6/36 от 22.06.85.
81. А.с. № 1225445 (СССР). Электролит для химического источника тока / Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Трунин А.С. Н01М 6/36 от 15.12.85.
82. А.с. № 1782144 (СССР). Электролит для химического источника тока / Кондратюк И.М., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Н01М 6/36 от 15.08.92.
83. Патент № 2272822 от 27.03.06. Теплоаккумулирующий состав / Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Кондратюк И.М., Прохоров А.В., Максимов А.Е.
84. Патент № 2272823 от 27.03.06. Теплоаккумулирующий состав / Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Кондратюк И.М., Архипов Г.Г., Баталов Н.Н.
85. R. Kolb, M. Schlapp, S. Hesse et al. The quasi-binary phase diagram $\text{BaF}_2\text{-BaBr}_2$ and its relation to the x-ray storage phosphor BaFBr: Eu^{2+} . J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002), P. 1914-1918.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Прогнозирование диаграмм состояния	4
1.1. Методы прогнозирования диаграмм состояния	4
1.2. Прогнозирование типа диаграмм состояния, основанное на использовании относительных ионных радиусов катионов (анионов).....	8
1.2.1. Прогнозирование диаграмм состояния в двух- и трехкомпонентных системах с общим анионом	8
1.2.2. Прогнозирование диаграмм состояния в двух- и трехкомпонентных системах с общим катионом	16
1.2.3. Прогнозирование диаграмм состояния в трехкомпонентных взаимных системах.....	22
1.2.4. Тепловые эффекты реакций обмена в трехкомпонентных взаимных системах из галогенидов ШМ и ШЗМ	25
1.3. Прогнозирование ликвидусов исходя из анализа рядов однотипных систем из галогенидов ШМ и ШЗМ	31
1.3.1. Двухкомпонентные системы из галогенидов ШМ.....	31
1.3.2. Трехкомпонентные системы из галогенидов ШМ	40
1.3.3. Трехкомпонентные взаимные системы из галогенидов ШМ	47
1.3.4. Двухкомпонентные системы из галогенидов ШМ и ШЗМ	56
1.3.5. Трехкомпонентные системы из галогенидов ШМ и ШЗМ	62
1.3.6. Трехкомпонентные взаимные системы из галогенидов ШМ и ШЗМ	76
Глава 2. Экспериментальное исследование систем	87
2.1. Инструментальное обеспечение исследований.....	87
2.2. Результаты экспериментального изучения ряда систем, входящих в систему $\text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba} \parallel \text{F, Cl, Br, I}$	88
2.2.1. Двухкомпонентные системы	88
2.2.2. Трехкомпонентные системы	91
2.2.3. Трехкомпонентные взаимные системы	122
2.2.4. Четырехкомпонентные системы	127
2.2.5. Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Li, Na, K} \parallel \text{F, Br}$	131
2.2.6. Пятикомпонентная система $\text{LiF-NaF-KF-CsF-BaF}_2$	133
Заключение.....	137
Библиографический список	141

Рекомендовано к изданию Ученым советом Самарского государственного
технического университета, Института химии твердого тела и НИСО УрО РАН

Научное издание

*ГАРКУШИН Иван Кириллович
КОНДРАТЮК Игорь Мирославович
ДВОРЯНОВА Екатерина Михайловна
ДАНИЛУШКИНА Елена Григорьевна*

**АНАЛИЗ, ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ РЯДОВ СИСТЕМ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ
ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Редактор С. И. Костерина, Л. А. Урядова
Технический редактор В.Ф. Елисеева
Оригинал-макет Е.Э. Парсаданян

Подп. в печать 12.12.06.

Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.

Печать офсетная.

Усл. п.л. 8,60. Усл. кр.-отт. 8,60. Уч.-изд.л. 8,45.

Тираж 1300 экз. Рег. № 147. Заказ № 358.

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус 8